

Q
56
S7

ANNALES
DE LA
SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE
DE BRUXELLES

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF

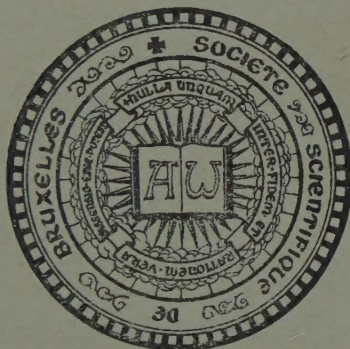
TOME SOIXANTE-HUITIÈME, 1954

SÉRIE I

SCIENCES MATHÉMATIQUES,
ASTRONOMIQUES ET PHYSIQUES

PREMIER ET DEUXIÈME FASCICULES

30 JUIN 1954



*Publié avec le concours de la Fondation universitaire de Belgique
et du Gouvernement*

LOUVAIN

Secrétariat de la Société Scientifique

11, RUE DES RÉCOLLETS, 11

Chèques postaux 2027.46

1954

Publication trimestrielle. Prix de ce fascicule séparé: 60 frs

AVIS

Les périodiques internationaux de références et de bibliographie sont autorisés à reproduire, moyennant due référence, les résumés que les auteurs placent en tête de leurs travaux dans ces *Annales*.

TABLE DE MATIÈRES

| Manuscrits reçus le 31 janvier 1954 | PAGES |
|--|-------|
| PREMIÈRE SECTION : Sciences mathématiques et astronomiques | |
| Sur des systèmes d'équations intégral-différentielles récurrentes de forme normale dont les termes intégraux contiennent les dérivées des fonctions inconnues, par M. R.H. Germa | 5 |
| Quelques images symboliques, par M. L. Poli | 13 |
| DEUXIÈME SECTION : Sciences physiques et chimiques | |
| Algèbre symétrique et seconde quantification d'un système de bosons, par M. A. Deprit | 23 |
| Session du 6 mai 1954, à Bruxelles | |
| PREMIÈRE SECTION : Sciences mathématiques et astronomiques | |
| Sur une équation intégrale généralisant l'équation de première espèce de Volterra. Extension d'un théorème de Le Roux, par M. R.H. Germa | 34 |
| Sur des généralisations de la fonction de Mittag-Leffler, par MM. P. Delerue et J.M. Blondel | 42 |
| DEUXIÈME SECTION : Sciences physiques et chimiques | |
| Etude expérimentale et théorique de la figure de diffraction donnée par une ouverture circulaire couverte à moitié par une lame à faces parallèles, par M. N. Ségard | 53 |
| Théorie limite du flambage d'une plaque circulaire chauffée en son centre, par M. F. Buckens | 61 |
| Radiochimie des isomères nucléaires du brome Br 80 dans le bromoforme à l'état liquide et dans le tétrabromure de carbone à l'état solide, par MM. P.C. Capron et Y. Oshima | 72 |
| Les vibrations CH, CD et C—C de la molécule d'éthane deutéro-substituée CH ₂ D—CH ₂ D, par MM. R. Van Riet et M. de Hemptinne | 92 |
| Contribution expérimentale à l'étude de la molécule CD ₃ —CD ₂ H, par MM. R. Van Riet, C. Courtoy et M. de Hemptinne | 108 |
| Problèmes de Cauchy en théorie quantique des champs, par M.A. Deprit | 119 |

Le prix d'ABONNEMENT aux ANNALES, série I, pour des personnes ne faisant pas partie de la Société scientifique, est fixé comme suit :

| | |
|--|---------|
| en Belgique, au Congo-Belge et au Luxembourg | 70 fr. |
| dans les autres pays | 120 fr. |

Première Section

Sciences Mathématiques et Astronomiques

Sur des systèmes d'équations intégrô-différentielles
récurrentes de forme normale
dont les termes intégraux contiennent les dérivées
des fonctions inconnues

PAR

R. H. GERMAY

RÉSUMÉ. — Le système d'équations intégrô-différentielles récurrentes de forme normale

$$(I) \quad \frac{dy_{j,\mu}}{dx} = F_{j,\mu} \begin{bmatrix} x; y_{1,\mu}(x), \dots y_{p,\mu}(x); \\ \dots \dots \dots \\ y_{1,\mu+r}(x), \dots y_{p,\mu+r}(x); \\ w_{j,\mu}^{(1)}(x), \dots w_{j,\mu}^{(k)}(x) \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} (j = 1, \dots p) \\ (\mu = 1, 2, \dots) \end{matrix}$$

où

$$(II) \quad w_{j,\mu}^{(m)}(x) = \int_{x_0}^x f_{j,\mu}^{(m)} \begin{bmatrix} x, s; y_{1,\mu}(s), \dots y_{p,\mu}(s); \\ \dots \dots \dots \\ y_{1,\mu+r}(s), \dots y_{p,\mu+r}(s) \\ \frac{dy_{1,\mu}}{ds}, \dots \frac{dy_{p,\mu}}{ds} \\ \dots \dots \dots \\ \frac{dy_{1,\mu+r}}{ds}, \dots \frac{dy_{p,\mu+r}}{ds} \end{bmatrix} ds \quad \begin{matrix} (m = 1, 2, \dots k) \end{matrix}$$

que toutes les fonctions $F_{i,\mu}$ prennent au point $x_0, u_{11}^0, \dots, u_{p,r+1}^0, 0, 0, \dots, 0$ les mêmes valeurs numériques, savoir

$$(6) \quad F_{j,\mu}(x_o, u_{11}^o, \dots, u_{p,r+1}^o, o, o, \dots, o) = z_j^o, \quad (j = 1, \dots, p).$$

Considérons maintenant les suites indéfinies de fonctions réelles

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} f_{j,1}^{(m)}(x, S; u_{1,1}, \dots, u_{p,1}, \dots, u_{1,r+1}, \dots, u_{p,r+1}; u'_{1,1}, \dots, u'_{p,1}, \dots, u'_{1,r+1}, \dots, u'_{p,r+1}), \\ f_{j,2}^{(m)}, \dots, f_{j,\mu}^{(m)}, \dots \\ (j = 1, \dots, p; m = 1, \dots, k; p = 1, 2, \dots) \end{array} \right.$$

Supposons que ces fonctions soient données, également continues et bornées dans leur ensemble dans le champ de variation de variables réelles

$$(8) \left\{ \begin{array}{l} x \leq x \leq x_o + a, x_o \leq s \leq x_o + a, |u_{j,1} - u_{j,1}^o| \leq b_j, \dots |u_{j,r+1} - u_{j,r+1}^o| \leq b_j \\ |u'_{j,1} - u'_{j,1}{}^o| \leq \omega_j, \dots |u'_{j,r+1} - u'_{j,r+1}{}^o| \leq \omega_j, \quad (j = 1, 2, \dots, p) \end{array} \right.$$

moyennant les conditions (4) auxquelles nous adjoignons les suivantes

$$(9) \quad u_{i,1}' = \dots = u_{i,r+1}' = z_j^o, \quad (j = 1, 2, \dots, p)$$

les lettres ω_i désignant des nombres positifs fixes.

Désignons par $\mathfrak{M}_j^{(m)}$, ($j = 1, \dots, p$; $m = 1, \dots, k$) des nombres positifs fixes supérieurs aux modules des fonctions $f_{j,\mu}^{(m)}$ dans le champ de variation (8).

Supposons que ces fonctions satisfassent à des conditions de Lipschitz

[illegible]

Les symboles

$$(L_i^{(m)})_{1,1} \dots (K_j^{(m)})_{p,r+1}$$

désignent des nombres positifs fixes indépendants du rang μ des fonctions $f_{j,\mu}^{(m)}$ dans les suites indéfinies (7).

Reprenons les systèmes d'équations intégral-différentielles récurrentes de forme normale (I) dont les termes intégraux (II) dépendent des inconnues et de leurs dérivées. Ces équations définissent un et un seul système de solutions

$$(11) \quad y_{j,1}^{(\infty)}(x), y_{j,2}^{(\infty)}(x), \dots y_{j,\mu}^{(\infty)}(x), \dots \quad (j = 1, 2, \dots p)$$

Les termes des suites indéfinies (11) sont des fonctions également continues se réduisant en x_0 aux valeurs numériques

$$(12) \quad y_{j,\mu}^{(\infty)}(x_0) = y_j^o, \quad (j = 1, 2, \dots p)$$

DEMONSTRATION

§ 2. CHOIX D'UN INTERVALLE ET CONSTRUCTION DE p SUITES INDÉFINIES DE FONCTIONS. — Moyennant l'égale continuité des $F_{j,\mu}$, on peut trouver des nombres positifs fixes α, β, γ de manière que dans le champ de variation

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} x_0 \leq x \leq x_0 + \alpha, \quad y_j^o - \beta \leq u_{j,1} \leq y_j^o + \beta, \dots y_j^o - \beta \leq u_{j,r+1} \leq y_j^o + \beta \\ \quad \quad \quad - \gamma \leq w_1 \leq \gamma, \quad \quad - \gamma \leq w_k \leq \gamma \\ \quad \quad \quad (j = 1, 2, \dots p) \end{array} \right.$$

on ait, quel que soit μ ,

$$(14) \quad \left| \begin{array}{l} F_{j,\mu}(x; u_{1,1}, \dots u_{p,1}; \dots u_{1,r+1}, \dots u_{p,r+1}; w_1, \dots w_k) \\ - F_{j,\mu}(x, u_{1,1}^o, \dots u_{p,1}^o, \dots u_{1,r+1}^o, \dots u_{p,r+1}^o; w_1^o, \dots w_k^o) \end{array} \right| < w$$

$$(j = 1, \dots p)$$

Le nombre α est au plus égal à a ; les nombres β, γ, ω sont au plus égaux aux plus petits des nombres b_j, c_j, ω_j respectivement. Pour l'uniformité des notations, nous avons écrit $w_1^o, \dots w_k^o$ mais ces derniers nombres sont nuls

$$(15) \quad w_1^o = \dots = w_k^o = 0$$

Désignons par M le plus grand des nombres $M_1, \dots M_j$ et par \mathfrak{M} le plus grand des nombres $\mathfrak{M}_j^{(m)}$, ($j = 1, \dots p$; $m = 1, \dots k$).

Représentons par h un nombre positif au plus égal au plus petit des nombres $\alpha, \frac{\beta}{M}, \frac{\gamma}{M}$. Nous considérons les valeurs de x appartenant à l'intervalle $(x_0, x_0 + h)$. A partir des valeurs initiales y_1^0, \dots, y_p^0 , nous pouvons, de proche en proche, construire les systèmes indéfinis de fonctions

$$(16) \begin{cases} y_{j,\mu}^{(1)}(x), y_{j,\mu}^{(2)}(x), \dots, y_{j,\mu}^{(n)}(x), y_{j,\mu}^{(n+1)}(x), \dots \\ \frac{dy_{j,\mu}^{(1)}}{dx}, \frac{dy_{j,\mu}^{(2)}}{dx}, \dots, \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{dx}, \frac{dy_{j,\mu}^{(n+1)}}{dx}, \dots \end{cases} \begin{matrix} (j = 1, \dots, p) \\ (\mu = 1, 2, \dots) \\ (n = 1, 2, \dots) \end{matrix}$$

moyennant les formules récurrentes

$$(17) \quad y_{j,\mu}^{(n+1)}(x) = y_j^0 + \int_{x_0}^x F_{j,\mu} \left[\begin{array}{l} t; y_{1,\mu}^{(n)}(t), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(t); \dots, y_{1,\mu+r}^{(n)}(t), \dots, y_{p,\mu+r}^{(n)}(t); \\ \int_{x_0}^t f_{j,\mu}^{(1)} \left\{ t, s; y_{1,\mu}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(s); \dots, y_{1,\mu+r}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu+r}^{(n)}(s); \right\} \\ \frac{dy_{1,\mu}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu}^{(n)}}{ds}; \dots, \frac{dy_{1,\mu+r}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu+r}^{(n)}}{ds} \end{array} \right] ds \\ \dots \dots \dots \int_{x_0}^t f_{j,\mu}^{(k)} \left\{ t, s; y_{1,\mu}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(s); \dots, y_{1,\mu+r}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu+r}^{(n)}(s); \right\} \\ \frac{dy_{1,\mu}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu}^{(n)}}{ds}; \dots, \frac{dy_{1,\mu+r}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu+r}^{(n)}}{ds} \end{array} \right] dt$$

$$(18) \quad \frac{dy_{j,\mu}^{(n+1)}}{dx}$$

$$= F_{j,\mu} \left[\begin{array}{l} x; y_{1,\mu}^{(n)}(x), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(x); \\ \int_{x_0}^x f_{j,\mu}^{(1)} \left\{ x, s; y_{1,\mu}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(s); \right\} \\ \frac{dy_{1,\mu}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu}^{(n)}}{ds} \end{array} \right] ds \\ \dots \dots \dots \int_{x_0}^x f_{j,\mu}^{(k)} \left\{ x, s; y_{1,\mu}^{(n)}(s), \dots, y_{p,\mu}^{(n)}(s); \right\} \\ \frac{dy_{1,\mu}^{(n)}}{ds}, \dots, \frac{dy_{p,\mu}^{(n)}}{ds} \end{array} \right] ds$$

$(j = 1, \dots, p), (\mu = 1, 2, \dots) (n = 1, 2, \dots)$

Ces symboles ont un sens pour les valeurs de x considérées. Ils représentent des fonctions également continues dont les valeurs oscillent dans les intervalles $(y_j^o - b_j, y_j^o + b_j)$ quand x appartient à l'intervalle $(x_o, x_o + h)$.

§ 3. CONVERGENCE UNIFORME DES SUITES (16) LORSQUE $n \rightarrow \infty$.

On substitue à la considération de ces suites, celle des séries

$$(19) \quad \left\{ \begin{array}{l} y_{j,\mu}^{(o)} + \sum_{n=1}^{n=\infty} \{ y_{j,\mu}^{(n+1)}(x) - y_{j,\mu}^{(n)}(x) \} \\ \frac{dy_{j,\mu}^{(1)}}{dx} + \sum_{n=0}^{n=\infty} \left\{ \frac{dy_{j,\mu}^{(n+1)}}{dx} - \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{dx} \right\} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (j = 1, 2, \dots, p) \\ (\mu = 1, 2, \dots) \end{array}$$

Les formules générales (17) et (18), jointes aux conditions de Lipschitz (5) et (10), permettent d'écrire, tous calculs faits, les inégalités suivantes

$$(20) \quad \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu}^{(n+1)}(x) - y_{j,\mu}^{(n)}(x)|$$

$$< P \int_{x_o}^x \left\{ \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu}^{(n)}(t) - y_{j,\mu}^{(n-1)}(t)| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu+r}^{(n)}(t) - y_{j,\mu+r}^{(n-1)}(t)| \right\} dt$$

$$+ Q \int_{x_o}^x dt \int_{x_o}^t \left\{ \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu}^{(n)}(s) - y_{j,\mu}^{(n-1)}(s)| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu+r}^{(n)}(s) - y_{j,\mu+r}^{(n-1)}(s)| \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{ds} - \frac{dy_{j,\mu}^{(n-1)}}{ds} \right| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu+r}^{(n)}}{ds} - \frac{dy_{j,\mu+r}^{(n-1)}}{ds} \right| \right\}$$

$$(21) \quad \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu}^{(n+1)}}{dx} - \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{dx} \right|$$

$$+ P \left\{ \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu}^{(n)}(x) - y_{j,\mu}^{(n-1)}(x)| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu+r}^{(n)}(x) - y_{j,\mu+r}^{(n-1)}(x)| \right\}$$

$$+ Q \int_{x_o}^x \left\{ \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu}^{(n)}(s) - y_{j,\mu}^{(n-1)}(s)| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} |y_{j,\mu+r}^{(n)}(s) - y_{j,\mu+r}^{(n-1)}(s)| \right. \\ \left. + \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{ds} - \frac{dy_{j,\mu}^{(n-1)}}{ds} \right| + \dots \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu+r}^{(n)}}{ds} - \frac{dy_{j,\mu+r}^{(n-1)}}{ds} \right| \right\} ds$$

($n = 1, 2, 3, \dots$)

Les nombres P et Q sont des constantes positives; leurs expressions sont compliquées; cette circonstance ne joue aucun rôle dans la suite de la démonstration. Les inégalités précédentes sont valables quelle que soit la valeur de l'indice μ . Les formules (20) et (21) sont semblables aux inégalités (16) et (17) de l'article rappelé au début de cette étude. Posons

$$(22) \quad M^* = \sum_{j=1}^{j=p} M_j$$

Nous avons directement les inégalités

$$(23) \quad \sum_{j=1}^{j=p} \left| y_{j,\mu}^{(1)}(x) - y_j^o \right| < M^* (x - x_o), \quad \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu}}{dx} - \frac{dy_j^o}{dx} \right| < M^*$$

Reprenons maintenant les raisonnements développés dans la note précédente à partir des formules (16) et (17) de cette note. Nous obtenons de proche en proche, quelle que soit la valeur de μ ,

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=1}^{j=p} \left| y_{j,\mu}^{(n+1)}(x) - y_{j,\mu}^{(n)}(x) \right| < A_{n+1} \frac{(x - x_o)^{n+1}}{n + 1!} \\ \sum_{j=1}^{j=p} \left| \frac{dy_{j,\mu}^{(n+1)}}{dx} - \frac{dy_{j,\mu}^{(n)}}{dx} \right| < A_{n+1} \frac{(x - x_o)^n}{n!} \end{array} \right.$$

moennant

$$(25) \quad A_{n+1} = M^* (r + 1)^n [P + (a + 1) Q]^n$$

Il résulte de là que les séries (19), équivalentes aux suites (16), convergent uniformément. Désignons leurs limites respectives par $y_{j,\mu}^\infty(x)$, ($j = 1, \dots, p$; $\mu = 1, 2, \dots$). Passons à la limite pour $n \rightarrow \infty$ dans les formules (17) et (18) ci-dessus. Nous voyons que les fonctions $y_{j,\mu}^{(\infty)}(x)$ sont des solutions des équations (I) proposées. Ces solutions jouissent des propriétés annoncées.

§ 4. UNICITÉ DU SYSTÈME DE SOLUTIONS. — Il n'y a pas d'autre système de solutions jouissant des mêmes propriétés. En supposant un instant qu'il puisse exister d'autres solutions, appelons-les $Y_{j,\mu}(x)$. Nous pouvons établir des inégalités analogues aux formules (20) et (21); les différences

$$(26) \quad y_{j,\mu}^{(n+1)}(x) - y_{j,\mu}^{(n)}(x), \quad y_{j,\mu}^{(n)}(x) - y_{j,\mu}^{(n-1)}(x)$$

y sont remplacées respectivement par

$$(27) \quad Y_{j,\mu}(x) - y_{j,\mu}^{(n+1)}(x), \quad Y_{i,\mu}(x) - y_{i,\mu}^{(n)}(x)$$

Les raisonnements utilisés tout à l'heure nous conduisent à la conclusion suivante

$$(28) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} y_{j,\mu}^{(n)}(x) = Y_{j,\mu}(x) = y_{j,\mu}^{(\infty)}(x), \quad (j = 1, \dots, p; \mu = 1, 2, \dots)$$

§ 5. REMARQUES. — 1) Les systèmes d'équations intégral-différentielles récurrentes considérés ci-dessus comportent comme cas particulier celui où les termes intégraux sont des intégrales de Stieltjes ayant pour fonctions déterminantes les fonctions inconnues.

2) Le théorème s'applique aux systèmes que l'on déduit des équations proposées en intervertissant sous les signes fonctionnels $f_{j,\mu}^{(m)}$ les valeurs de x et de s en dehors des inconnues et de leurs dérivées, c'est-à-dire en écrivant

$$(29) \quad w_{j,\mu}^{*(m)}(x) = \int_{x_0}^x f_{j,\mu}^{(m)} \begin{bmatrix} s, x; \eta_{1,\mu}(s), \dots, \eta_{p,\mu}(s) \\ \dots\dots\dots \\ \eta'_{1,\mu}(s), \dots, \eta'_{p,\mu+r}(s) \end{bmatrix} ds \quad \begin{matrix} (j=1, \dots, p) \\ (m=1, \dots, k) \\ (\mu=1, 2, \dots) \end{matrix}$$

les inconnues étant représentées par des lettres η au lieu de lettres y dans les nouvelles équations considérées.

ERRATUM

Dans l'article rappelé au début de cette étude :

page 181, formule (14), lire $y_{n,1}$ au lieu de y_n .

page 181, avant-dernière ligne, lire Q au lieu de A

page 184, 11^e ligne, lire y_n au lieu Y_n .

Saive, le 30 janvier 1954.

Quelques images symboliques

PAR

L. POLI

En respectueux hommage à la mémoire de P. Humbert

Nous voudrions donner ici, comme addition aux formulaires de Calcul symbolique parus au Mémorial des Sciences Mathématiques (Fascicules C et CXIII) quelques règles et quelques images qui n'y ont pas trouvé place, et sont peut-être nouvelles. Nous garderons les notations de ces formulaires, et omettrons les démonstrations quand elles sont de simples applications de règles opérationnelles connues.

I) RÈGLES OPÉRATOIRES

Si $f(t) \supset \varphi(p)$

On aura : $t^n f^{(m)}(t) \supset (-1)^n p [p^{m-1} \varphi(p)]^{(n)}$ (1)

n et m sont entiers, $n \geq m > 0$.

Le cas $m = 1$ est dans le formulaire, mais avec une erreur d'impression

$$t^n f^{(n)}(t) \supset (-1)^n [p^n \varphi'(p)]^{(n-1)} \quad (2)$$

$$[t^n f'(t)]^{(n-1)} \supset (-p)^n \varphi^{(n)}(p) \quad (3)$$

$$\varphi(\text{Log } p) \subset f(0) + \int_0^\infty \frac{t^s f'(s) ds}{\Gamma(1+s)} \quad (4)$$

$$\frac{(-1)^n \varphi^{(n)}(\text{Log } p)}{\text{Log } p} \subset \int_0^\infty \frac{t^s s^n f(s) ds}{\Gamma(1+s)} \quad (5)$$

$$(-1)^n \varphi^{(n)}(\text{Log } p) \subset \int_0^\infty \frac{t^s s^n f'(s) ds}{\Gamma(1+s)} \quad n \geq 1 \quad (6)$$

II) IMAGES : A) *Fonction de Stirling*

Soit la fonction

$$\beta(x) = \int_0^1 \frac{t^{x-1} dt}{1+t} = \frac{1}{x} - \frac{1}{x+1} + \frac{1}{x+2} - \frac{1}{x+3} + \dots$$

Elle existe pour tout x différent de 0 ou d'un entier négatif. Longuement étudiée dans le Handbuch der Γ -funktion de Nielsen, elle est désignée par $\frac{1}{2} G(z)$ dans le répertoire de Erdelyi (Higher transcendental functions — tome I, p. 20).

$$p\beta(p) \subset \frac{1}{1+e^{-t}} \quad (7)$$

$$L2 + \beta(p) \subset \text{Log}(e^t + 1) \quad (8)$$

$$p\beta\left(\frac{p+1}{2}\right) \subset \frac{1}{\text{ch } t} \quad (9)$$

$$-\frac{1}{2p} + \beta(p) \subset \text{Log ch } \frac{t}{2} \quad (10)$$

$$-1 + p\beta\left(\frac{p}{2}\right) \subset \text{th } t \quad (11)$$

$$p\beta(p+a) \subset \frac{e^{-at}}{1+e^{-t}} \quad (12)$$

$$p\beta^{(n)}(p) \subset \frac{(-t)^n}{1+e^{-t}} \quad (13)$$

$$p\beta^{(n)}\left(p + \frac{1}{2}\right) \subset \frac{(-t)^n}{2 \text{ ch } \frac{t}{2}} \quad (14)$$

$$p\beta^2(p) \subset \frac{2 \text{ Log ch } \frac{t}{2}}{1-e^{-t}} \quad (15)$$

B) Fonction polygamma

Bien qu'elle diffère de la notation de Jahuké-Emde nous garderons la définition du formulaire

$$\psi(t) = \frac{d \operatorname{Log} \Gamma(t)}{dt}$$

C'est celle qu'adopte Erdelyi, et elle nous paraît plus commune.

On appelle alors fonctions polygamma les dérivées de $\psi(t)$, qui, à un facteur près, égalent la fonction généralisée de Riemann $\zeta(a, t)$

$$\psi_n(t) = \frac{d^n \psi(t)}{dt^n} = (-1)^{n+1} n! \zeta(n+1, t)$$

Les originaux de $\psi_n(p)$ et de $\beta^{(n)}(p)$ ont de nombreuses analogies; le formulaire en a donné quelques-uns. Signalons seulement pour souligner ces similitudes

$$p \psi_n(p) \subset \frac{(-t)^n}{e^{-t} - 1} \quad (16)$$

$$p \psi_n\left(p + \frac{1}{2}\right) \subset -\frac{(-t)^n}{t \operatorname{sh} \frac{t}{2}} \quad (17)$$

Ces formules supposent $n \geq 1$. Elles n'existent pas si $n = 0$, mais on peut alors faire la combinaison

$$p \psi(p+a) - p \psi(p+b) \subset \frac{e^{-it} - e^{-at}}{1 - e^{-t}} \quad (18)$$

C) Fonction $\beta(x, a)$

A côté de la fonction $\beta(x)$ nous poserons

$$\beta(x, a) = \int_0^1 \frac{t^{x-1} dt}{(1+t)^a}$$

qui la généralise et converge pour $\operatorname{Re}(x) > 0$.

Si $a < 2$, on peut l'écrire

$$\beta(x, a) = \frac{1}{x} F(a, x, x+1; -1)$$

On obtient facilement les formules de récurrence

$$\beta(x, a) = \beta(x, a-1) - \frac{x\beta(x, a-1)}{a-1} + \frac{1}{(a-1)2^{a-1}}$$

$$(x-a+1)\beta(x+1, a) = \frac{1}{2^{a-1}} - x\beta(x, a)$$

Et on aura entr'autres les images

$$p\beta(p, a) \subset \frac{1}{(1+e^{-1})^a} \quad (19)$$

$$2^{a-1}p\beta\left(\frac{p+a}{2}, a\right) \subset \frac{1}{\text{ch}^a t} \quad (20)$$

$$2^{a-1}p\beta^{(n)}\left(\frac{p+a}{2}, a\right) \subset \frac{(-t)^n}{\text{ch}^a t} \quad (21)$$

Ces images valent pour a réel, quelconque. Si on essayait de généraliser la fonction $\psi(x)$ avec une fonction $\psi(x, a)$ on retrouverait la fonction eulérienne $B(x, a)$ — et par exemple l'image de $\text{sh}^n t$ donnée par le Formulaire.

D) Fonctions trigonométriques ou hyperboliques

Les fonctions $\text{sh}^a t$ ou $\text{th}^a t$ n'ont d'images que si $a > -1$. Alors

$$\text{th}^a \frac{t}{2} \supset \frac{\Gamma(p+1)\Gamma(a+1)}{\Gamma(p+a+1)} F(a, p, p+1+a; -1) \quad (22)$$

$$2^{a+b}\text{sh}^a \frac{t}{2} \text{ch}^b \frac{t}{2} \supset p \frac{\Gamma\left(p - \frac{a+b}{2}\right)\Gamma(a+1)}{\Gamma\left(p+1 + \frac{a-b}{2}\right)} F\left(-b, p - \frac{a+b}{2}, p+1 + \frac{a-b}{2}; -1\right) \quad (23)$$

Quant aux fonctions $\sin^a t$, $\cos^a t$, $\operatorname{tg}^a t$ elles sont en général imaginaires à moins que a ne soit entier. Nous écrirons, avec la notation ordinaire des factorielles

$$r^{[n]} = r(r-1)(r-2) \dots (r-n+1) = \frac{\Gamma(r+1)}{\Gamma(r-n+1)}$$

En supposant r et n entiers l'expression est nulle pour $n > r$. On a alors

$$\cos^n t \supset p^2 \left[\frac{1}{p^2 - n^2} + \frac{n^{[2]}}{(p^2 + n^2)(p^2 + (n-2)^2)} + \right. \\ \left. + \frac{n^{[4]}}{(p^2 + n^2)[p^2 - (n-2)^2][p^2 + (n-4)^2]} \dots \right] \quad (24)$$

et l'image est une fraction rationnelle, mais bien plus compliquée que celle de $\sin^n t$ donnée dans le formulaire.

On a d'une façon analogue

$$\operatorname{ch}^n t \supset p^2 \left[\frac{1}{p^2 - n^2} - \frac{n^{[2]}}{(p^2 - n^2)(p^2 - (n-2)^2)} + \dots \right] \quad (25)$$

Mais la formule (23) donne de façon plus compacte

$$\operatorname{ch}^n t \supset \frac{p}{2^n(p-n)} F\left(-n, \frac{p-n}{2}; \frac{p-n}{2} + 1; -1\right)$$

$$\text{ou} \quad \supset \frac{p}{p-n} F\left(-n, 1; \frac{p-n}{2} + 1; \frac{1}{2}\right) \quad (26)$$

E) Fonctions diverses

$$\frac{1}{\sqrt{1-e^{-t}}} \supset \sqrt{\pi} \frac{\Gamma(p+1)}{\Gamma\left(p + \frac{1}{2}\right)} \quad (27)$$

$$\text{d'où } F\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 1; 1-e^{-t}\right) \supset p \left[\frac{\Gamma(p)}{\Gamma\left(p + \frac{1}{2}\right)} \right]^2 \quad (28)$$

La première membre est une intégrale elliptique complète.

$$\text{Log } (e^{\frac{t}{2}} + \sqrt{e^t - 1}) \supset \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(p)}{\Gamma\left(p + \frac{1}{2}\right)} \quad (29)$$

$$\frac{(1 - e^{-t})^{m+n-1}}{\Gamma(m+n)} F(m, n, m+n; 1 - e^{-t}) \supset \frac{p \Gamma^2(p)}{\Gamma(p+m) \Gamma(p+n)} \quad (30)$$

$$\frac{2 \text{Log } (1 + t)}{2 + t} \supset p [e^p \text{Ei}(-p)]^2 \quad (31)$$

$$\frac{\pi}{2} [e^p \text{Erfc } \sqrt{p}]^2 \subset \text{Arc sin } \frac{t}{t+2} \quad (32)$$

$$\frac{\pi}{2} p [e^p \text{Erfc } \sqrt{p}]^2 \subset \frac{1}{(t+2) \sqrt{t+1}} \quad (33)$$

$$\frac{\pi}{2} p e^p [1 - (\text{Erf } \sqrt{p})^2] \subset \frac{1}{(t+1) \sqrt{t}} \quad \text{si } 0 < t < 1 \quad (34)$$

et 0 si $t < 1$

Signalons à ce sujet deux erreurs d'impression du formulaire :
(fascicule CXIII page 23)

Ligne 2, il faut $\frac{1}{\sqrt{t+1}} \subset \sqrt{p\pi} e^p \text{erfc } \sqrt{p}$ (35)

Ligne 5. $\frac{\sqrt{t-1}}{t}$ si $t > 1$
0 si $t < 1 \supset \sqrt{p\pi} e^{-p} - \pi p \text{erfc } \sqrt{p}$ (36)

F) Polynomes hypergéométriques

L'image (ou l'original) d'un polynome hypergéométrique multiplié par une puissance arbitraire de la variable t (respect. de $\frac{1}{p}$) est évidemment aussi un polynome hypergéométrique à un facteur $\frac{1}{p^a}$ ou t^a près. Nous allons étudier quelques cas particuliers; nous garderons les notations du formulaire sauf pour les polynomes de Tchebichef

de seconde espèce où, pour avoir un polynome, il faut écrire

$$U_n(x) = \frac{\sin(n \arccos x)}{\sin(\arccos x)}$$

Aux polynomes déjà introduits dans le formulaire nous adjoindrons les polynomes de Jacobi

$$P_n^{\alpha, \beta}(x) = \binom{n + \alpha}{n} F\left(-n, n + \alpha + \beta + 1; \alpha + \beta; \frac{1-x}{2}\right)$$

et les polynomes

$$A_n(c, t) = {}_2F_0(-n, n + c; t)$$

Etudiées d'abord par Rainville, puis par Karl et Frink sous la forme $t^n A_n\left(c, \frac{1}{t}\right)$ et appelés polynomes de Bessel, ils ont fait ensuite l'objet d'un mémoire de Burchall, dans le Canadian J.M. 1951 (I, p. 63). — On consultera le répertoire d'Erdelyi (I, p. 195).

Nous supposons toujours que n est un entier positif. Les formules valent parfois sous des conditions plus larges, mais on n'a plus alors des polynomes, et il faudrait discuter la convergence.

G) Polynomes de Tchebichef

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} T_n(1-2t) \supset \sqrt{p} A_n\left(0, \frac{1}{p}\right) \quad (37)$$

$$\frac{2\sqrt{t}}{\sqrt{\pi}} U_{n+1}(2t-1) \supset (-1)^n \frac{(n+1)}{\sqrt{p}} A_n\left(2, \frac{1}{p}\right) \quad (38)$$

$$\frac{1}{p^{n+1}} T_n\left(1 - \frac{1}{p}\right) \supset \frac{(2t)^{n+1} (-1)^n}{\Gamma(2n)} H_{2n}(\sqrt{t}) \quad (39)$$

$$\frac{1}{p^{n+1}} U_{n+1}\left(\frac{1}{p} - 1\right) \supset \frac{2^n t^{n+\frac{1}{2}}}{(2n+1)!} H_{2n+1}(\sqrt{t}) \quad (40)$$

$$\frac{T_n(t)}{\sqrt{t^2-1}} \begin{cases} \text{si } t > 1 \\ 0 \text{ si } t < 1 \end{cases} \supset p K_n(p) \quad (41)$$

$$U_n(t) \sqrt{t^2-1} \begin{cases} \text{si } t > 1 \\ 0 \text{ si } t < 1 \end{cases} \supset n K_n(p) \quad (42)$$

H) *Polynomes de Legendre*

$$P_n(1-2t) \supset A_n\left(1, \frac{1}{p}\right) \quad (43)$$

$$\frac{1}{p^{\frac{n-1}{2}}} P_n\left(\frac{1}{\sqrt{2p}}\right) \subset \frac{2^{\frac{n}{2}} t^{\frac{n-1}{2}} H_n(\sqrt{t})}{n! \sqrt{\pi}} \quad (44)$$

$$P_n(1+t) \supset \sqrt{\frac{2p}{\pi}} e^p K_{n+\frac{1}{2}}(p) \quad (45)$$

$$\begin{aligned} P_n(1-t) & \text{ si } t < 2 \\ & \supset \sqrt{2\pi p} e^{-p} I_{n+\frac{1}{2}}(p) \\ & 0 \quad \text{ si } t > 2 \end{aligned} \quad (46)$$

$$(t+1)^n P_n\left(\frac{t-1}{t+1}\right) \supset \frac{n!}{p^n} I_n(p) \quad (47)$$

I) *Polynome de Laguerre*

$$t^\beta L_n^\alpha(t) \supset \frac{\Gamma(n+\alpha+1) \Gamma(\beta+1)}{n! \Gamma(\alpha+1) p^\beta} F\left(-n, \beta+1; \alpha+1; \frac{1}{p}\right) \quad (48)$$

Le second membre est un polynome de Jacobi, et nous le retrouverons. Mais nous avons tenu à signaler cette image beaucoup plus simple que celle du formulaire.

J) *Polynomes d'Hermite*

$$H_{2n}(t) \supset (-1)^n (2n-1)!! A_n\left(1-n, \frac{2}{p^2}\right) \quad (49)$$

$$H_{2n+1}(t) \supset (-1)^n \frac{(2n+1)!!}{p} A_n\left(1-n, \frac{2}{p^2}\right) \quad (50)$$

$$\frac{H_n(\sqrt{2p})}{(2p)^{\frac{n-1}{2}}} \subset \frac{1}{\sqrt{2\pi t}} [(1+i\sqrt{t})^n + (1-i\sqrt{t})^n] \quad (51)$$

$$\frac{H_{2n}(\sqrt{2p})}{(2p)^{n-\frac{1}{2}}} \subset \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\pi t}} (1+t)^n T_n \left(\frac{1-t}{1+t} \right) \quad (52)$$

$$\frac{H_{2n+1}(\sqrt{2p})}{(2p)^{n+1}} \subset \sqrt{\frac{2t}{\pi}} \frac{(t+1)^n}{n+1} U_{n+1} \left(\frac{1-t}{1+t} \right) \quad (53)$$

K) Polynomes de Rainville

$$A_n \left(a, -\frac{1}{p} \right) \subset t^{n+a-1} (1+t)^n \quad (54)$$

$$\frac{\Gamma(a)}{p^{a-1}} A_n \left(b, \frac{1}{p} \right) \subset t^{a-1} {}_2F_1 \left(-n, n+b; a; t \right) \quad (55)$$

Le second membre est un polynome de Jacobi. On en tirerait de nombreux cas particuliers. Par exemple

$$(-1)^n \frac{(2n-1)!!}{(2n)!!} \sqrt{p} A_n \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{p} \right) \subset \frac{1}{\sqrt{\pi t}} P_{2n}(\sqrt{t}) \quad (56)$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} P_{2n-1}(\sqrt{t}) \supset (-1)^n \frac{(2n+1)!!}{(2n)!!} \frac{1}{\sqrt{p}} A_n \left(\frac{3}{2}, \frac{1}{p} \right) \quad (57)$$

L'image du second membre de la formule (54) est connue en fonction de $W_{a,b}$ ou de $S(a, x)$ et on en tirerait par conséquent des relations entre les polynomes de Rainville et des cas particuliers de la fonction de Whittaker, ou de celle de Schlömilch.

L) Polynomes de Gegenbauer

Nous gardons la définition du formulaire, équivalente à

$$C_n^\nu(x) = (-1)^n \frac{\Gamma(2\nu+n)}{n! \Gamma(2\nu)} F \left(-n, 2\nu+n; \nu + \frac{1}{2}; \frac{1+x}{2} \right)$$

et nous limitons encore au cas des polynomes (n entier > 0)

$$\frac{t^{\nu-\frac{1}{2}}}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} C_n^\nu(2t-1) \supset \frac{(-1)^n \Gamma(2\nu+n)}{n! \Gamma(2\nu)} \frac{1}{p^{\nu-\frac{1}{2}}} A_n \left(2\nu, \frac{1}{p} \right) \quad (58)$$

$$\frac{2^{\frac{n}{2}} t^{\frac{n}{2} + \nu - 1}}{\Gamma(\nu) n!} H_n(\sqrt{2t}) \supset \frac{1}{p^{\frac{n}{2} + \nu - 1}} C_n^\nu\left(\frac{1}{\sqrt{p}}\right) \quad (59)$$

$$\frac{t^{n+2\nu-1}}{\Gamma(2\nu)} L_n^{\nu-\frac{1}{2}}(t) \supset \frac{\Gamma\left(n + \nu + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right) p^{n+2\nu-1}} C_n^\nu\left(1 - \frac{2}{p}\right) \quad (60)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} C_{2n}^\nu(\sqrt{t}) \supset (-1)^n \frac{\Gamma(\nu + n)}{n! \Gamma(\nu)} \sqrt{p} A_n\left(\nu, \frac{1}{p}\right) \quad (61)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi t}} C_{2n+1}^\nu(\sqrt{t}) \supset (-1)^n \frac{\Gamma(\nu + n + 1)}{n! \Gamma(\nu)} \sqrt{p} A_n\left(\nu + 1, \frac{1}{p}\right) \quad (62)$$

M) *Polynomes de Jacobi*

$$\frac{1}{p^{\alpha+\beta+n}} P_n^{\alpha,\beta}\left(1 - \frac{2}{p}\right) \subset \frac{t^{\alpha+\beta+n}}{\Gamma(\alpha + \beta + n + 1)} L_n^\alpha(t) \quad (63)$$

$$t^\alpha(1+t)^\beta P_n^{\alpha,\beta}(1+2t) \supset \frac{\Gamma(n+\alpha+1)}{n!} \frac{e^{\frac{p}{2}}}{p^{\frac{\alpha+\beta}{2}}} W_{\beta-\alpha, \frac{\alpha+\beta+1}{2}+n}(p) \quad (64)$$

$$t^\beta(1+t)^n P_n^{\alpha,\beta}\left(\frac{t-1}{t+1}\right) \supset \frac{\Gamma(n+\beta+1)}{p^{n+\beta}} I_n^\alpha(p) \quad (65)$$

Ces formules comprennent de nombreux cas particuliers. Pour $\alpha = \beta = 0$, on a les polynomes de Legendre; pour $\alpha = \beta = \pm \frac{1}{2}$, ceux de Tchebichef; plus généralement pour $\alpha = \beta$ les polynomes ultrasphériques. Nous avons déjà rencontré plusieurs exemples au cours de ces pages.

Sciences Physiques et Chimiques

Algèbre symétrique et seconde quantification
d'un système de bosons

PAR

André DEPRIT

Christ's College, Cambridge

Méthode de l'espace de configuration et méthode de la seconde quantification

La mécanique quantique a élaboré deux formalismes pour étudier les systèmes de particules en nombre indéterminé : la méthode de l'espace de configuration et la méthode de la seconde quantification. Cette dernière s'applique aux deux cas particuliers les plus intéressants et jusqu'ici les seuls connus en physique, celui d'un système de bosons et celui d'un système de fermions.

Si E désigne le C -espace vectoriel des états d'une particule, l'ensemble des états du système constitue l'algèbre tensorielle $T(E)$ de l'espace vectoriel E . Dans cette algèbre tensorielle $T(E)$, si on désigne par $E^{(p)}$ le sous-espace vectoriel des tenseurs contravariants d'ordre p pour tout entier $p \geq 0$, les $E^{(p)}$ définissent une stratification selon le monoïde N . La méthode de l'espace de configuration interprète en termes physiques les structures algébriques de l'algèbre stratifiée $T(E)$.

Pour un système de fermions identiques en nombre indéterminé. J. G. VALATIN [1] a montré que l'ensemble des états du système forme l'algèbre extérieure ΛE de l'espace vectoriel E . Dans cette algèbre extérieure ΛE , si $\Lambda^{(p)} E$ désigne le sous-espace vectoriel des p -vecteurs pour tout entier $p \geq 0$, les $\Lambda^{(p)} E$ définissent une stratification suivant le monoïde N . Lorsqu'il s'agit de fermions, la méthode de la seconde quantification se distingue de celle de l'espace

de configuration essentiellement parce qu'elle se restreint à l'algèbre extérieure ΛE .

Nous appliquons à un système de bosons identiques en nombre indéterminé le traitement que J. G. VALATIN a appliqué aux fermions. Ainsi nous montrerons que, dans ce cas, la méthode de la seconde quantification se distingue de celle de l'espace de configuration parce qu'elle se restreint à l'algèbre symétrique $V E$ de l'espace vectoriel E . Dans cette algèbre symétrique $V E$, si $\overset{p}{V} E$ désigne le sous-espace vectoriel des tenseurs symétriques d'ordre p pour tout entier $p \geq 0$, les $\overset{p}{V}$ constituent une stratification selon le monoïde N . La seconde quantification se donne pour tâche d'interpréter en termes physiques les structures algébriques de l'algèbre stratifiée $V E$.

Dans une première partie, nous rappellerons les principaux traits de cette structure algébrique et nous le ferons dans la langue et les notations de N. BOURBAKI. [2] [3]. Puis nous en ferons l'interprétation physique, ce qui nous rendra les résultats établis par V. FOCK [4].

I. STRUCTURES ALGÈBRIQUES DE $V E$

Sous-espace des tenseurs contravariants symétriques d'ordre p sur E

S_p est le groupe symétrique d'ordre p ; autrement dit, c'est l'ensemble des applications biunivoques de l'intervalle $[1, p]$ de N (ensemble des entiers naturels) sur lui-même.

Un tenseur contravariant $z \in \overset{p}{\otimes} E$ est dit symétrique si $\sigma z = z$, pour tout $\sigma \in S_p$. L'ensemble des tenseurs contravariants symétriques d'ordre p sur E est un sous-espace vectoriel de $\overset{p}{\otimes} E$.

Soit $(e_i)_{i \in I}$ et $(e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p})$ les bases associées de E et de sa puissance tensorielle p -ème $\overset{p}{\otimes} E$. Si $z \in \overset{p}{\otimes} E$, on a

$$(1) \quad z = \sum_{(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p)} z^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p} e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p}.$$

où la sommation est étendue à toutes les suites de p éléments distincts ou non de N et à toutes les permutations de ces p éléments.

Si z est un tenseur contravariant symétrique d'ordre p , on a, quelle que soit la permutation $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$

$$(2) \quad z^{\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p} = z^{i_1 i_2 \dots i_p}$$

où $(i_1 i_2 \dots i_p)$ représente une suite de p éléments de N rangés par ordre croissant.

Aux composantes $z^{i_1 i_2 \dots i_p}$ on donne le nom de composantes strictes de z et on les désigne par $z^{[i_1 i_2 \dots i_p]}$. (2) exprime toutes les composantes de z en fonction des composantes strictes. Dès lors, si dans (1), on effectue d'abord les sommations par rapport aux permutations $(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p)$ de la suite $(i_1 i_2 \dots i_p)$

$$(3) \quad z = \sum_{[i_1 i_2 \dots i_p]} t^{[i_1 i_2 \dots i_p]} \sum_{p!} e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p}.$$

Quel que soit z contravariant symétrique, il peut être mis sous forme d'une combinaison linéaire des éléments

$$(4) \quad e_{[i_1 i_2 \dots i_p]} = \sum_{p!} e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p}.$$

Ces éléments sont linéairement indépendants, sinon les éléments $e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p}$ ne pourraient être linéairement indépendants. Système de générateurs et famille libre, ils forment donc une base de l'ensemble des tenseurs contravariants symétriques d'ordre p .

Puissance symétrique p -ème de E .

Soit

$$S_p(E) \equiv S_p = \{ z - \sigma z : z \in \overset{p}{\otimes} E, \sigma \in S_p \}$$

le sous-espace de la puissance tensorielle p -ème $\overset{p}{\otimes} E$ engendré par les tenseurs $z - \sigma z$.

L'espace vectoriel quotient $\overset{p}{\otimes} E / S_p(E)$ se note $\overset{p}{V} E$ et s'appelle puissance symétrique p -ème de E .

Soit φ l'application canonique de $\overset{p}{\otimes} E$ dans $\overset{p}{V} E$: à tout élément $z \in \overset{p}{\otimes} E$, elle associe la classe à laquelle il appartient dans $\overset{p}{V} E$. Les éléments distincts $\varphi(e_{\alpha_1} \otimes e_{\alpha_2} \otimes \dots \otimes e_{\alpha_p})$ sont ceux pour lesquels les $(\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_p)$ constituent la suite $(i_1 i_2 \dots i_p)$ rangée dans l'ordre croissant. Ces éléments $\varphi(e_{i_1} \otimes e_{i_2} \otimes \dots \otimes e_{i_p})$ forment une base de $\overset{p}{V} E$. En effet, ils constituent un système de générateurs dans $\overset{p}{V} E$: compte tenu de (3) et de (4), il vient

$$\varphi(Z) = \sum_{[i_1 i_2 \dots i_p]} p! t^{[i_1 i_2 \dots i_p]} \varphi(e_{i_1} \otimes e_{i_2} \otimes \dots \otimes e_{i_p})$$

Ils constituent aussi une famille libre d'éléments de $\overset{p}{V} E$.

L'application $e_{[i_1 i_2 \dots i_p]} \rightarrow \varphi (e_{i_1} \otimes e_{i_2} \otimes \dots \otimes e_{i_p})$ détermine un isomorphisme de l'espace des tenseurs contravariants symétriques d'ordre p sur la puissance symétrique p -ème $\overset{p}{V} E$. Elle applique biunivoquement une base du premier espace sur une base de $\overset{p}{V} E$.

Les définitions précédentes n'ont de sens que pour $p \geq 2$; par convention, on les complète en prenant pour $\overset{1}{V} E$ l'espace vectoriel E lui-même, et pour $\overset{0}{V} E$, le corps complexe C .

Produit symétrique

Soit l'application $(Z, Z') \rightarrow Z \otimes Z'$ de $(\overset{p}{\otimes} E) \times (\overset{q}{\otimes} E)$ dans $\overset{p+q}{\otimes} E$. Les relations $Z_1 \equiv Z_2 \pmod{S_p}$ et $z'_1 \equiv z'_2 \pmod{S_q}$ entraînent $Z_1 \otimes Z'_1 \equiv Z_2 \otimes Z'_2 \pmod{S_{p+q}}$, car

$$Z_1 \otimes Z'_1 - Z_2 \otimes Z'_2 = Z_1 \otimes (Z'_1 - Z'_2) + Z'_2 \otimes (Z_1 - Z_2);$$

comme les deux termes de la somme au second membre sont des éléments de S_{p+q} , le tenseur du premier membre appartient lui aussi à S_{p+q} , ce qui établit l'équivalence mod. S_{p+q} . En d'autres termes, l'application $(Z, Z') \rightarrow Z \otimes Z'$ est compatible avec les relations d'équivalence modulo S_p , modulo S_q et modulo S_{p+q} dans les espaces vectoriels $\overset{p}{\otimes} E$, $\overset{q}{\otimes} E$ et $\overset{p+q}{\otimes} E$ respectivement. Par passage aux quotients $\overset{p}{\otimes} E / S_p (E)$ pour z , $\overset{q}{\otimes} E / S_q (E)$ pour z' , $\overset{p+q}{\otimes} E / S_{p+q} (E)$ pour $z \otimes z'$, on déduit une application bilinéaire de $(\overset{p}{V} E) \times (\overset{q}{V} E)$ dans $\overset{p+q}{V} E$. Sa valeur pour $u \in \overset{p}{V} E$ et $v \in \overset{q}{V} E$ est notée $u \vee v$ et est appelée produit symétrique de u et de v .

On étend cette définition au cas où $p = 0$ (respectivement $q = 0$) en convenant que le produit symétrique $\alpha \vee v$ d'un scalaire α et d'un élément de $\overset{q}{V} E$ (respectivement le produit symétrique $u \vee \alpha$ d'un élément de $\overset{p}{V} E$ et d'un scalaire α) est égal à αv (resp. αu).

Le fait que l'application $(u, v) \rightarrow u \vee v$ est bilinéaire se traduit par les formules :

$$(5) \quad (u_1 + u_2) \vee (v_1 + v_2) = u_1 \vee v_1 + u_1 \vee v_2 + u_2 \vee v_1 + u_2 \vee v_2$$

$$(6) \quad (\alpha u) \vee v = u \vee (\alpha v) = \alpha (u \vee v) \quad (\alpha \in \mathbb{C})$$

On a en outre, pour tout $u \in \overset{p}{\vee} E$ et pour tout $v \in \overset{q}{\vee} E$

$$(7) \quad u \vee v = v \vee u.$$

Produit symétrique dans l'espace des tenseurs contravariants symétriques d'ordre p .

En raison de l'isomorphisme φ qui applique $\overset{p}{\vee} E$ sur l'espace vectoriel des tenseurs contravariants complètement symétriques nous commettrons l'abus de langage de les identifier.

Un argument, semblable à celui que A. Lichnerowicz [5] développe pour le produit extérieur défini dans l'espace $\Lambda^p E$ des tenseurs contravariants antisymétriques d'ordre p , nous donnerait les principaux résultats suivants :

1° Une base de $\overset{p}{\vee} E$ est constituée des produits symétriques de p vecteurs (distincts ou non) de la base de E , soit les produits $e_{i_1} \vee e_{i_2} \vee \dots \vee e_{i_p}$. On a donc, en vertu de (4) et de l'identification annoncée :

$$(8) \quad e_{[i_1 i_2 \dots i_p]} = e_{i_1} \vee e_{i_2} \vee \dots \vee e_{i_p}.$$

2° Si E est de dimension m finie, $\overset{p}{\vee} E$ est un espace vectoriel de dimension finie D_m^p , où D_m^p désigne le nombre de combinaisons avec répétition de m éléments pris p à p .

Si $(z_i)_{i \leq p}$ est une famille de p vecteurs de E , $z_i = \sum_{i \leq \alpha_j \leq m(i)} z^{\alpha_j} e_{\alpha_j}$, si $P[i_1 i_2 \dots i_p]$ désigne les composantes strictes du produit symétrique de ces p vecteurs on aura

$$P[i_1 i_2 \dots i_p] = \begin{array}{c} + \qquad \qquad \qquad + \\ \left| \begin{array}{cccc} x^{i_1} x^{i_2} & \dots & x^{i_p} \\ (1) & (1) & & (1) \\ x^{i_1} x^{i_2} & \dots & x^{i_p} \\ (2) & (2) & & (2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x^{i_1} x^{i_2} & \dots & x^{i_p} \\ (p) & (p) & & (p) \end{array} \right| \end{array}$$

où le second membre représente le « permanent » [6] ayant pour éléments $(x_{il})_{1 \leq l \leq p, 1 \leq k \leq p}$, c'est-à-dire

$$\sum_{(p!)} x^{\alpha_1}_{(1)} x^{\alpha_2}_{(2)} \dots x^{\alpha_p}_{(p)}$$

Algèbre symétrique V E de l'espace E.

Soit V E le C-espace vectoriel somme directe de tous les espaces vectoriels $\overset{p}{V} E$, pour $p \geq 0$.

Pour $z \in V E$, on a, d'une seule manière, la décomposition

$$z = \sum_{p \in \mathbb{N}} z_p \quad z_p \in \overset{p}{V} E$$

Pour un autre $z' \in V E'$, on aura une décomposition analogue. Ce qui permet de poser

$$z \vee z' = \sum_p \sum_{p'} z_p \vee z_{p'}$$

La multiplication ainsi définie dans V E est doublement distributive par rapport à l'addition; elle est associative. De plus $\alpha (z \vee z') = (\alpha z) \vee z' = z \vee (\alpha z')$, pour tout $\alpha \in \mathbb{C}$. Donc V E est bien une algèbre sur C; c'est l'algèbre symétrique de l'espace E. En vertu de (7), elle est commutative.

Opérateurs linéaires dans V E

Notons par n'_r , le nombre de fois que le vecteur e_r entre dans le produit symétrique $e_{r_1} \vee e_{r_2} \vee \dots \vee e_{r_p}$.

$$(8) \quad \text{Evidemment} \quad \sum_r n'_r = p.$$

Soit l'application e_r de V E en lui-même :

$$(9) \quad e_{r_1} \vee e_{r_2} \vee \dots \vee e_{r_p} \rightarrow \sqrt{n'_r + 1} e_r \vee e_{r_1} \vee e_{r_2} \vee \dots \vee e_{r_p}.$$

On vérifie sans peine que e_r est une application *linéaire* qui augmente d'une unité l'ordre du tenseur contravariant symétrique auquel il s'applique.

Soit l'application e^*_r de $V E$ en lui-même :

$$(10) \quad e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p} \rightarrow \begin{cases} 0 & \text{si } r \neq r_k \text{ pour tout } k \in [1, p] \\ \sqrt{n'_r} \cdot e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_{p-1}} V e_{r_k} V \dots V e_{r_p}, & \text{autrement.} \end{cases}$$

C'est un opérateur linéaire qui diminue d'une unité l'ordre du tenseur contravariant symétrique auquel il s'applique.

Des calculs simples nous donnent aisément

$$(11) \quad e_r \circ e^*_r (e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}) = n'_r \cdot e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}$$

$$(12) \quad e^*_{r \ 0} e_r (e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}) = (n_r + 1) e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}$$

ainsi que les lois de commutation

$$(13) \quad e_r \circ e_s - e_s \circ e_r = [e_r, e_s]_- = 0$$

$$(14) \quad e^*_{r \ 0} e^*_s - e^*_s \circ e^*_r = [e^*_r, e^*_s] = 0$$

$$(15) \quad e^*_{r \ 0} e_s - e_s \circ e^*_r = [e^*_r, e_s] = \delta_{rs}$$

L'opérateur $n_r = e_r \circ e^*_r$ est linéaire, et d'après (11), il a pour valeurs propres $n'_r, \varepsilon N$. C'est un opérateur de projection; il applique l'algèbre symétrique $V E$ dans le sous-espace vectoriel dont les éléments de base contiennent au moins une fois le vecteur e_r .

L'opérateur linéaire $1 + n_r = e^*_{r \ 0} e_r$ projette $V E$ dans le sous-espace complémentaire.

L'opérateur linéaire $N = \sum_r n_r$ est tel que

$$(16) \quad N (e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}) = p \cdot e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}$$

compte tenu de (11) et de (8).

Donc N a pour valeurs propres p , c'est-à-dire l'ordre du produit symétrique $e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}$. Il est complètement réductible :

la restriction de N à chacune des composantes $V E$, dont la somme directe fait l'algèbre symétrique $V E$, est une application linéaire de $\overset{p}{V E}$ sur $\overset{p}{V E}$.

On peut établir que tout opérateur linéaire A de $V E$ est de la forme

$$(17) \quad A = \sum_{p \in N} \sum_{q \in N} \sum_{[r_1 r_2 \dots r_p]} \sum_{[s_1 s_2 \dots s_q]} a^{r_1 r_2 \dots r_p s_1 s_2 \dots s_q} e_{r_1} \circ e_{r_2} \circ \dots \circ e_{r_p} \circ e^*_{s_q} \circ \dots \circ e^*_{s_2} \circ e^*_{s_1}.$$

où grâce aux règles de commutation (13), (14), (15) on a pu mettre à gauche tous les opérateurs de la forme (9) et, à droite, tous les opérateurs du genre (10).

En particulier, les opérateurs qui sont complètement réductibles sont tels que $p = q$. Ils commutent avec l'opérateur N .

II. INTERPRÉTATIONS PHYSIQUES DE LA STRUCTURE ALGÈBRIQUE DE $V E$

L'algèbre symétrique $V E$

Supposons que l'ensemble E des états d'un boson libre ait pour base l'ensemble dénombrable des vecteurs propres (e_r) d'un opérateur linéaire hermitien complet à spectre discret.

Dans ce cas, chaque élément $z \in T(E)$, algèbre tensorielle de E , représente un état possible du système de bosons identiques et l'on a, pour tout $z \in T(E)$

$$z = \sum_{p \in N} \sum_{r_1 r_2 \dots r_p} c^{r_1 r_2 \dots r_p} e_{r_1} \otimes e_{r_2} \otimes \dots \otimes e_{r_p}.$$

L'indice r_k dans $c^{r_1 r_2 \dots r_p}$ correspond à l'état e_{r_k} du k -ème boson, *i.e.* le coefficient $c^{r_1 r_2 \dots r_p}$ apporte des renseignements sur la situation physique du système où nous savons que le k -ème boson se trouve dans l'état r_k .

Par contre, chaque élément z de l'algèbre symétrique $V E$ représente une classe d'états possibles du système de bosons identiques. Chaque classe est faite de tous les états distincts du système que l'expérience ne peut pas distinguer, vu la symétrie du système. L'ensemble $V E$ est constitué de toutes ces classes d'états physiquement indiscernables. Pour tout z dans $V E$, on a

$$(18) \quad z = \sum_{p \in N} \sum_{[r_1 r_2 \dots r_p]} c^{[r_1 r_2 \dots r_p]} e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}.$$

L'indice r_k dans $c^{[r_1 r_2 \dots r_p]}$ réfère à l'état e_{r_k} , quels que soient les bosons qui l'occupent, *i.e.* le coefficient $c^{[r_1 r_2 \dots r_p]}$ apporte des renseignements sur la situation physique du système où nous savons que l'état e_{r_k} est occupé par n'_{r_k} bosons, mais où nous ne savons pas quels sont ces bosons.

On saisit par là combien la restriction à $V E$, loin d'être simplement un artifice mathématique, est exigée par la nature physique

du problème que la seconde quantification étudie. L'indiscernabilité physique se traduit en termes mathématiques par un passage aux espaces quotients $\otimes^{(p)} E / S_p(E) = \overset{p}{V} E$.

Les opérateurs linéaires dans $V E$

Parce qu'il augmente d'une unité l'ordre du tenseur auquel il s'applique, l'opérateur e_r représente la *création dans l'état e_r* , d'un boson. Parce qu'il a l'effet contraire, e_r^* , signifie la *destruction dans l'état e_r* , d'un boson.

n_r est l'opérateur de *répartition dans l'état e_r* . Il dit le nombre de particules que l'on peut compter dans l'état e_r .

A condition d'introduire dans E un produit hermitien et de le munir d'une structure d'espace de Hilbert, et ensuite en prolongeant cette structure à l'algèbre symétrique $V E$, on montre aisément que les opérateurs e_r et e_r^* , sont hermitiens conjugués, tandis que l'opérateur n_r est hermitien. On a en effet, dans les notations de Dirac :

$$\langle e_{r_p} V e_{r_{p-1}} V \dots V e_{r_1} V e_s | e_r | e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p} \rangle = \sqrt{n'_r + 1} \delta_{rs}$$

$$\langle e_{r_p} V e_{r_{p-1}} V \dots V e_{r_1} | e_r^* | e_s V e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p} \rangle = \sqrt{n'_r + 1} \delta_{rs}$$

D'où l'on tire que $\overline{e_r} = e_r^*$, et, partant, $\overline{n_r} = n_r$, $\overline{N} = N$

Par conséquent, les opérateurs e_r et e_r^* , ne sont pas des variables dynamiques « observables » au sens de Dirac. Mais si l'on suppose que n_r est *complet*, n_r est un « observable ». Si tous les n_r sont « observables », N est lui-même « observable ».

Que les opérateurs réductibles soient composés en nombres égaux d'opérateurs de création et de destruction signifie que les grandeurs physiques qui leur sont associées ne sont liées qu'à des processus virtuels.

D'après (18)

$$\sum_{p \in N} \sum_{\substack{r_k = r \\ 1 \leq k \leq p}} |c[r_1 r_2 \dots r_p]|^2$$

donne la probabilité pour que l'état e_r soit occupé, lorsque le système se trouve dans l'état z .

$$\sum_{[r_1 r_2 \dots r_p]} |c[r_1 r_2 \dots r_p]|^2$$

donne la probabilité de trouver p particules dans le système à l'état z .

Les opérateurs linéaires réductibles dans $V E$

Reste à donner une interprétation physique aux opérateurs linéaires réductibles de $V E$ autres que N .

Pour cela, nous montrerons à quelles conditions les opérateurs linéaires réductibles de $V E$ représentés dans la base $e_{r_1} V e_{r_2} V \dots V e_{r_p}$ auront mêmes matrices que les opérateurs de $T(E)$ représentés dans la base $e_{r_1} \otimes e_{r_2} \otimes \dots \otimes e_{r_p}$. Les opérateurs représentés par les mêmes matrices auront même signification physique.

Nous ne procéderons pas en toute généralité, mais à partir de deux cas particuliers. De plus, nous n'établirons pas les résultats et les formules que nous allons écrire : nous renvoyons pour les calculs aux exposés classiques et, en particulier, à E. M. CORSON [7] qui a transposé V. FOCK [4] en notations de Dirac.

Supposons que l'énergie \mathcal{H} d'un système de p bosons identiques soit donnée par l'opérateur linéaire dans $T(E)$

$$\mathcal{H} = \mathcal{W} + \mathcal{U}$$

$$\begin{aligned} \text{où} \quad \mathcal{W} &= \sum_{1 \leq k \leq p} W_k = \sum_{1 \leq k \leq p} W^{(k)}(x) \\ \mathcal{U} &= \sum_{1 \leq j < k \leq p} V_{jk} = \sum_{1 \leq j < k \leq p} V^{(j)(k)}(x, x) \text{ avec } V_{jk} = V_{kj} \end{aligned}$$

Les x représentent les coordonnées caractéristiques du j -ème boson.

(ii) Un calcul simple montre que la matrice W_k a pour éléments dans $T(E)$

$$(19) \langle e_{r_p} \otimes e_{r_{p-1}} \otimes \dots \otimes e_{r_1} | W_k | e_{s_1} \otimes e_{s_2} \otimes \dots \otimes e_{s_p} \rangle = \left(\prod_{\substack{j \neq k \\ 1 \leq j \leq p}} \delta_{r_j s_j} \right) \langle e_{r_k} | W_k | e_{s_k} \rangle$$

tandis que les éléments de V_{jk} sont donnés par

$$(20) \langle e_{r_p} \otimes e_{r_{p-1}} \otimes \dots \otimes e_{r_1} | V_{jk} | e_{s_1} \otimes e_{s_2} \otimes \dots \otimes e_{s_p} \rangle = \prod_{\substack{l \neq j, k \\ 1 \leq l \leq p}} \delta_{r_l s_l} \langle e_{r_j} \otimes e_{r_k} | V_{jk} | e_{s_j} \otimes e_{s_k} \rangle$$

Toutes les matrices $(W_k)_{1 \leq k \leq p}$ sont identiques et toutes les matrices $(V_{jk})_{1 \leq k \leq p}$ le sont aussi.

Or donnons-nous les plus simples opérateurs linéaires réductibles dans $V E$

$$W_k = \sum_{r_k \in N} \sum_{s_k \in N} a_{r_k s_k} e_{r_k} \otimes e_{s_k}^*$$

$$V_{jk} = \sum_{r_j, r_k \in \mathbb{N}} \sum_{s_j, s_k \in \mathbb{N}} a_{r_j r_k s_j s_k} e_{r_j} \circ e_{r_k} \circ e_{s_k}^* \circ e_{s_j}^*$$

et voyons pour quelles valeurs de $a_{r_k s_k}$ et de $a_{r_j r_k s_j s_k}$ ils auront dans VE la même matrice que W_k et V_{jk} dans $T(E)$.

On établit sans peine que

$$\begin{aligned} & \langle e_{r_p} V e_{r_{p-1}} V \dots V e_{r_1} | W_k | e_{s_1} V e_{s_2} V \dots V e_{s_p} \rangle = \left(\prod_{\substack{j \neq k \\ 1 \leq j \leq p}} \delta_{r_j s_j} \right) a_{r_k s_k} \sqrt{n'_{s_k} (n'_{r_k} + 1 - \overline{\delta_{r_k s_k}})} \\ (22) \quad & \langle e_{r_p} V e_{r_{p-1}} V \dots V e_{r_1} | V_{jk} | e_{s_1} V e_{s_2} V \dots V e_{s_p} \rangle = \left(\prod_{\substack{l \neq j, k \\ 1 \leq l \leq p}} \delta_{r_l s_l} \right) a_{r_j r_k s_j s_k} \times \\ & \times \sqrt{n'_{s_j} (n'_{s_k} - \overline{\delta_{s_j s_k}}) (n'_{r_k} + 1 - \overline{\delta_{r_k s_k} - \delta_{r_k s_j}}) (n'_{r_j} + 1 - \overline{\delta_{r_j s_k} - \delta_{r_j s_j} - \delta_{k_j r_k}})} \end{aligned}$$

En comparant (19) et (21), (20) et (22), on voit tout de suite pour quelles valeurs des coefficients $a_{r_k s_k}$ et $a_{r_j r_k s_j s_k}$ les opérateurs W_k et V_{jk} auront mêmes matrices que les opérateurs W_k et V_{jk} . Pour ces valeurs, les opérateurs

$$\begin{aligned} \mathcal{W} &= \sum_{1 \leq k \leq p} \sum_{r_k \in \mathbb{N}} \sum_{s_k \in \mathbb{N}} a_{r_k s_k} e_{r_k} \circ e_{s_k}^* \\ \mathcal{U} &= \sum_{1 \leq k \leq p} \sum_{r_j < r_k \in \mathbb{N}} \sum_{s_j < s_k \in \mathbb{N}} a_{r_j r_k s_j s_k} e_{r_j} \circ e_{r_k} \circ e_{s_k}^* \circ e_{s_j}^* \end{aligned}$$

auront même signification physique que \mathcal{W} et \mathcal{U} : i.e. \mathcal{W} représente l'énergie d'un système de p bosons identiques *libres* et \mathcal{U} représente l'énergie d'échange de deux quelconques de ces bosons à l'intérieur du système.

On voit dans quel sens orienter les calculs pour établir l'équivalence demandée pour tous les opérateurs réductibles dans VE .

Si $\mathcal{H} = \mathcal{W} + \mathcal{U}$, \mathcal{H} représente alors l'énergie totale du système, et puisqu'il est un opérateur réductible dans VE , il commute avec N . D'où il suit que N est, dans ce cas, une constante de mouvement.

REFERENCES

- [1] J. G. VALATIN, *Journ. Phys. Radium* **12** 131 (1951).
- [2] N. BOURBAKI, *Algèbre multilinéaire*.
- [3] N. BOURBAKI, *Algèbre*, Chapitre IV, 1950, p. 15-16.
- [4] V. FOCK, *Zeitschr. f. Phys.* **75** 622 (1932).
- [5] A. LICHTNEROWICZ, *Algèbre et analyse linéaires*.
- [6] J. E. LITTLEWOOD, *Theory of Group Characters*.
- [7] E. M. CORSON, *Phys. Rev.* **70** 728 (1946).

Première Section

Sciences Mathématiques et Astronomiques

Sur une équation intégrale
généralisant l'équation de première espèce de Volterra.
Extension d'un théorème de Le Roux

PAR

R. H. GERMAÏ

RÉSUMÉ. L'équation intégrale de Volterra, dite équation de première espèce, s'écrit

$$(1) \quad \int_0^x K(x, s) \varphi(s) ds = f(x)$$

La fonction inconnue $\varphi(x)$ est engagée linéairement sous le signe intégral.

Le terme intégral lui-même figure linéairement dans le premier membre de l'équation.

Une première généralisation consiste à voir si, moyennant des hypothèses convenables, l'équation

$$(2) \quad u = \int_0^x \Phi[x, s, \varphi(s)] ds = f(x)$$

où l'inconnue $\varphi(s)$ est engagée sous le signe fonctionnel Φ avec les variables x et s , admet une solution unique et continue pour des valeurs de x , positives et suffisamment petites. Dans l'affirmative, on aura ainsi résolu pour des équations de première espèce, le problème résolu par M. Lalesco pour les équations de seconde espèce (*).

Une seconde généralisation nous conduira à envisager des équations de la forme

$$(3) \quad \Omega(x, u) = f(x)$$

où le terme intégral lui-même est engagé avec x sous un signe fonctionnel quelconque Ω . Plusieurs termes intégraux u_1, u_2, \dots, u_p , peuvent aussi figurer

(*) V. VOLTERRA : Leçons sur les équations intégrales et les équations intégrales-différentielles (chap. II, section VIII, § 4, pp. 89-92).

sous le signe Ω , et l'on a alors à considérer l'équation

$$(4) \quad \Omega(x, u_1, u_2, \dots, u_p) = f(x)$$

avec

$$(5) \quad u_j = \int_0^x \Phi_j[x, s, \varphi(s)] ds, \quad (j = 1, \dots, p)$$

Le problème sera résolu en imitant le procédé imaginé par Le Roux pour résoudre l'équation de première espèce

$$(6) \quad \int_0^x K(x, s) \varphi(s) ds = f(x) \quad (**)$$

§ 1. *Rappel d'une proposition antérieurement démontrée.* Il y a lieu de rappeler, en la simplifiant, la proposition suivante précédemment démontrée dans des conditions plus générales, savoir :

Considérons l'équation

$$(7) \quad F(x, y; u_1, \dots, u_p; \lambda) = 0$$

où nous avons posé pour abréger

$$(8) \quad u_j = \int_{x_0}^x \varphi_j[x, s, y(s); \lambda] ds \quad (j = 1, \dots, p)$$

La fonction inconnue est y, la variable indépendante est x, et λ désigne un paramètre. Toutes les quantités considérées, les fonctions F et φ_j sont réelles. La fonction F est définie et continue par rapport à x, y, u_1, \dots, u_p, λ dans le domaine (D)

$$(9) \quad \begin{aligned} x_0 - a \leq x \leq x_0 + a, \quad y_0 - b \leq y \leq y_0 + b, \quad -c_j \leq u_j \leq c_j, \\ \lambda_0 - l \leq \lambda \leq \lambda_0 + l \end{aligned} \quad (j = 1, \dots, p)$$

les a, b, c_j , l désignant des nombres positifs fixes.

Les fonctions φ_j sont définies et continues dans le champ de variation

$$(10) \quad \begin{aligned} x_0 - a \leq x \leq x_0 + a, \quad x_0 - a \leq s \leq x_0 + a, \quad y_0 - b \leq y \leq y_0 + b, \\ \lambda_0 - l \leq \lambda \leq \lambda_0 + l \end{aligned}$$

La fonction F satisfait à une condition de Lipschitz

(**) LE ROUX : Thèse de doctorat, *Annales de l'Ecole Normale*, 1894.

E. GOURSAT : Cours d'Analyse mathématique, t. III, chap XXX, § 554 p. 336.

$$(11) \quad |F(x, y; u_1, \dots, u_p; \lambda) - F(x, y^*; u_1^*, \dots, u_p^*; \lambda)| \\ < H |y - y^*| + L_1 |u_1 - u_1^*| + \dots + L_p |u_p - u_p^*|$$

H, L_1, \dots, L_p désignant des nombres positifs fixes.

Les fonctions φ_j vérifient de même d'autres conditions de Lipschitz

$$(12) \quad |\varphi_j(x, s, y; \lambda) - \varphi_j(x, s; y^*; \lambda)| < N_j |y - y^*|, (j = 1, \dots, p)$$

les N_j étant des nombres positifs fixes.

La fonction F s'annule en $x_0, y_0, 0, \dots, 0, \lambda_0$; sa dérivée partielle première $\frac{\partial F}{\partial y}$ existe, est continue et différente de zéro pour le système de valeurs indiqués ci-dessus; en résumé, on a

$$(13) \quad F(x_0, y_0; 0, \dots, 0; \lambda_0) = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0; 0, \dots, 0; \lambda_0) \neq 0$$

Dans ces conditions, l'équation (7) admet une et une seule solution, se réduisant à y_0 pour $x = x_0, \lambda = \lambda_0$ et continue par rapport à x et λ pour des valeurs de x et y suffisamment voisines de x_0, λ_0 . (*)

La proposition rappelée ci-dessus généralise à la fois le théorème des fonctions implicites et le théorème d'existence des solutions des équations intégrales de seconde espèce considérées par M. Lalesco (**). Bien que les termes intégraux aient l'une de leurs limites variable, la série majorante introduite dans les raisonnements pour prouver la convergence des approximations de la solution est, comme dans le théorème des fonctions implicites, une progression géométrique. Les approximations successives de la solution se construisent de proche en proche par la formule récurrente

$$(14) \quad y_{n+1}(x) = y_n(x) - \frac{F[x, y_n(x); u_{1,n}(x), \dots, u_{p,n}(x); \lambda]}{\frac{\partial F}{\partial y}(x_0, y_0; 0, \dots, 0; \lambda_0)}$$

où l'on pose pour abréger

$$(15) \quad u_{j,n}(x) = \int_0^x \varphi_j[x, s; y_n(x); \lambda] ds$$

(*) R. H. GERMAÏ : Sur les équations intégrales (*Mémoires in 8° de la Société Royale des Sciences de Liège*, série III, t. XIII, 1926 et t. XIV, 1927).

(**) Voir V. VOLTERRA : Leçons sur les équations intégrales, etc., *loc. cit.*

On se dispense d'indiquer λ sous les signes fonctionnels y_n et $u_{j,n}$.

La valeur de départ dans le calcul des approximations est en général la valeur initiale y_0 ; mais on peut la remplacer par une fonction $\theta(x, \lambda)$ continue par rapport à x et à λ et se réduisant à y_0 pour $x = x_0$, $\lambda = \lambda_0$.

§ 2. *Equations de première espèce généralisées.* On sait que pour les équations de première espèce qui ne sont pas linéaires par rapport à la fonction inconnue sous le signe intégral, la méthode des approximations successives peut donner lieu à de grandes complications de calcul, parce que les approximations peuvent apparaître comme des fonctions multiformes de $x^{(*)}$. Toutefois, on peut penser à éviter ces complications en essayant de ramener l'équation proposée au type considéré dans le paragraphe précédent et en imposant à la solution cherchée des conditions initiales appropriées.

Considérons d'abord une équation de la forme (2)

$$(16) \quad \int_0^x \Phi[x, s; y(s)] ds = f(x)$$

Supposons que la fonction $\Phi(x, s, y)$ soit définie et continue dans le champ de variation

$$(17) \quad 0 \leq x \leq a, \quad 0 \leq s \leq a, \quad y_0 - b \leq y \leq y_0 + b,$$

qu'elle y possède au moins les dérivées partielles premières continues $\frac{\partial \Phi}{\partial x}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial y}$ et que la première d'entre elles satisfasse à une condition de Lipschitz sur y .

Supposons que la fonction $f(x)$ s'annule en $x = 0$ et qu'elle admette au moins la dérivée première $f'(x)$ continue dans l'intervalle $(0, a)$. Nous écrivons ainsi

$$(18) \quad f(0) = 0$$

Supposons que l'expression $\Phi(x, x, y)$ ne soit pas identiquement nulle pour toute valeur de x appartenant à l'intervalle $(0, a)$ et pour toute valeur de y appartenant à l'intervalle $(y_0 - b, y_0 + b)$

(*) Voir V. VOLTERRA, loc. cit., p. 91.

Supposons que nous ayons les deux relations

$$(19) \quad \Phi(0, 0, y_0) - f'(0) = 0, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial y}(0, 0, y_0) \neq 0$$

Dans ces conditions, l'équation (16) admet pour des valeurs de x comprises dans un intervalle suffisamment petit $0 \leq x \leq h$, une et une seule solution continue se réduisant à y_0 pour $x = x_0$.

Employons le même artifice du calcul que dans le théorème de Le Roux; dérivons l'équation (16) par rapport à x , il vient

$$(20) \quad \int_0^x \frac{\partial \Phi}{\partial x} [x, s; y(s)] ds + \Phi[x, x, y(x)] = f'(x)$$

Cette équation est équivalente à l'équation (16) à cause de la condition (18).

En posant

$$(21) \quad u = \int_0^x \frac{\partial \Phi}{\partial x} [x, s, y(s)] ds, \quad F(x, y; u) = u + \Phi(x, x, y) - f'(x) = 0$$

et tenant compte des hypothèses formulées, on voit que l'équation (20) est de la forme rappelée au paragraphe 1. On a

$$(22) \quad F(0, y_0; 0) = 0, \quad \frac{\partial F}{\partial y}(0, y_0; 0) = \frac{\partial \Phi}{\partial x}(0, 0, y_0) \neq 0$$

Le théorème rappelé est applicable. Les approximations successives de la solution, valables pour $0 \leq x \leq h$, h suffisamment petit, sont fournies par la formule récurrente

$$(23) \quad y_{n+1}(x) = y_n(x) + \frac{\Phi[x, x, y_n(x)] + \int_0^x \frac{\partial \Phi}{\partial x} [x, s, y_n(s)] ds - f'(x)}{\frac{\partial \Phi}{\partial y}(0, 0, y_0)}$$

La valeur de départ est en général la valeur initiale y_0 . Théoriquement, on peut en prendre une infinité d'autres et en particulier la fonction implicite $\theta(x)$ définie par l'équation

$$(24) \quad \Phi(x, x, y) = 0$$

avec la condition de se réduire à y_0 pour $x = 0$.

Remarque I. Sous des conditions analogues, on établit l'existence de la solution de l'équation associée

$$(25) \quad \int_0^x \Phi[s, x, y(s)] ds = f(x)$$

Remarque II. L'analyse précédente est illusoire si le terme $\Phi(x, x, y)$ disparaît identiquement. Il faut alors imiter le procédé de Le Roux et Goursat en dérivant autant de fois qu'il sera nécessaire, l'équation proposée (16). On suppose évidemment possibles ces dérivations successives.

§ 3. *Extension du résultat précédent.* Considérons maintenant une équation du type (3). Aux hypothèses précédemment énoncées, ajoutons encore les suivantes :

1° la fonction Ω admet au moins les dérivées partielles premières continues $\frac{\partial \Omega}{\partial x}$, $\frac{\partial \Omega}{\partial u}$ et chacune d'elles vérifie une condition de Lipschitz par rapport à u ;

2° les valeurs numériques $x = 0$, $y = y_0$ donnent lieu aux formules

$$(26) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \Omega}{\partial u}(0, 0) \Phi(0, 0, y_0) - f'(0) = 0 \\ \frac{\partial \Omega}{\partial u}(0, 0) \frac{\partial \Phi}{\partial y}(0, 0, y_0) \neq 0 \end{array} \right.$$

L'équation (3), dérivée par rapport à x , s'écrit

$$(27) \quad G(x, y; u) = \frac{\partial \Omega}{\partial x}(x, u) + \frac{\partial \Omega}{\partial u}(x, u) \left\{ \int_0^x \frac{\partial \Phi}{\partial x}[x, s; y(s)] ds + \Phi[x, x; y(x)] \right\} - f'(x) = 0$$

Elle équivaut à l'équation (3) à cause de la condition (18). On a

$$(28) \quad G(0, y_0; 0) = \frac{\partial \Omega}{\partial x}(0, 0) + \frac{\partial \Omega}{\partial u}(0, 0) \Phi(0, 0, y_0) - f'(0) = 0$$

$$(29) \quad \frac{\partial G}{\partial y}(0, y_0; 0) = \frac{\partial \Omega}{\partial u}(0, 0) \frac{\partial \Phi}{\partial y}(0, 0, y_0) \neq 0$$

Le terme $\Phi[x, x, y(x)]$ ne disparaît pas identiquement. L'équation (27) est encore du type rappelé au paragraphe 1. Les approximations successives de sa solution continue prenant en $x = 0$ la valeur y_0 sont données pour des valeurs suffisamment petites de x par la formule récurrente

$$(30) \quad y_{n+1}(x) = y_n(x)$$

$$- \frac{\frac{\partial \Omega}{\partial u}(0, 0) \frac{\partial \Phi}{\partial y}(0, 0, y_0)}{\left[\frac{\partial \Omega}{\partial x}(x, u_n) - f'(x) + \frac{\partial \Omega}{\partial u}(x, u_n) \left\{ \int_0^x \frac{\partial \Phi}{\partial x}[x, s, y_n(s)] ds + \Phi[x, x; y_n(x)] \right\} \right]}$$

On a posé pour abrégé

$$(31) \quad u_n(x) = \int_0^x \Phi[x, s, y_n(s)] ds$$

La valeur de départ est encore en général la valeur initiale y_0 .

§ 4. On traite d'une manière analogue l'équation du type (4). On formule des hypothèses en tous points semblables aux précédentes. L'équation dérivée par rapport à x donne ici

$$(32) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial x}(x, u_1, \dots, u_p) + \sum_{j=1}^{j=p} \frac{\partial \Omega}{\partial u_j}(x, u_1, \dots, u_p) \left\{ \int_0^x \frac{\partial \Phi_j}{\partial x}[x, s, y(s)] ds + \Phi_j[x, x, y(x)] \right\} = f'(x)$$

On suppose que les $\Phi_j(x, x, y)$ ne disparaissent pas identiquement et que l'on a

$$(33) \quad \frac{\partial \Omega}{\partial x}(0, 0, 0, \dots, 0) + \sum_{j=1}^{j=p} \frac{\partial \Omega}{\partial u_j}(0, 0, 0, \dots, 0) \cdot \Phi_j(0, 0, y_0) - f'(0) = 0$$

$$(34) \quad \sum_{j=1}^{j=p} \frac{\partial \Omega}{\partial u_j}(0, \dots, 0) \cdot \frac{\partial \Phi_j}{\partial y}(0, 0, y_0) \neq 0$$

Les fonctions continues $\frac{\partial \Omega}{\partial x}$, $\frac{\partial \Omega}{\partial u_j}$, Φ_j sont supposées satisfaire à des conditions de Lipschitz.

L'équation (4) est équivalente à l'équation (32). Elle est encore du type rappelé au paragraphe 1. Cette équation peut être résolue par approximations successives données elles-mêmes par la formule récurrente

$$(35) \quad y_{n+1}(x) = y_n(x) + \frac{\partial \Omega}{\partial x} [x, u_{1,n}(x), \dots, u_{p,n}(x)] - f'(x) + \sum_{j=1}^{i=p} \frac{\partial \Omega}{\partial u_j} [x, u_{1,n}(x), \dots, u_{p,n}(x)] \left\{ \int_0^x \frac{\partial \Phi_j}{\partial x} [x, s, y_n(s)] ds + \Phi_j [x, x; y_n(x)] \right\}$$

$$\sum_{j=1}^{i=p} \frac{\partial \Omega}{\partial u_j} (0, \dots, 0) \frac{\partial \Phi_j}{\partial y} (0, 0, y_0)$$

On a posé, pour abréger,

$$(36) \quad u_{j,n}(x) = \int_0^x \Phi_j [x, s; y_n(s)] ds, \quad (j = 1, \dots, p).$$

Saive, le 20 avril 1954.

Sur des généralisations de la fonction de Mittag-Leffler

PAR

MM. P. DELERUE et J. M. BLONDEL

1. La fonction de Mittag-Leffler $E_{\alpha}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{\Gamma(m\alpha + 1)}$ a été étudiée depuis longtemps par ce savant et par d'autres auteurs. Récemment, Monsieur P. Humbert ⁽¹⁾, après avoir remarqué que la transformation de Laplace-Carson donne la correspondance $E_{\alpha}(x^{\alpha}) \supset \frac{p^{\alpha}}{p^{\alpha} - 1}$ a obtenu de nouvelles propriétés de cette fonction. Nous signalerons d'abord que cette image permet d'obtenir d'autres propriétés : dérivation de $E_{\alpha}(x)$ par rapport au paramètre α , intégrales du genre Frullani, équation intégrale-différentielle à laquelle satisfait $E_{\alpha}(x^{\alpha})$.

2. Utilisant aussi les méthodes du calcul symbolique, M. Agarwal ⁽²⁾ a généralisé les résultats de M. Humbert à la fonction

$$E_{\alpha, \beta}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^{m + \frac{\beta-1}{\alpha}}}{\Gamma(m\alpha + \beta)}$$

pour laquelle on a la correspondance

$$E_{\alpha, \beta}(x^{\alpha}) \supset \frac{p^{\alpha - \beta + 1}}{p^{\alpha} - 1}$$

A ce sujet, nous ferons d'ailleurs remarquer que si $\beta = \alpha$, les images symboliques montrent que l'on a

$$\frac{d}{dt} [E_{\alpha}(x^{\alpha})] = E_{\alpha, \alpha}(x^{\alpha})$$

⁽¹⁾ P. HUMBERT, Quelques résultats relatifs à la fonction de Mittag-Leffler C. R. Tome 236 p. 1467-8.

⁽²⁾ R. P. AGARWAL, Sur une note de M. Humbert. C. R. Tome 236 p. 2031-2.

La fonction d'Agarwal s'exprime aisément dans ce cas à l'aide de la fonction de Mittag-Leffler. Il en serait de même si $\beta = \alpha - k + 1$ k entier tel que $\alpha > k$.

Alors

$$E_{\alpha, \alpha - k + 1}(x^\alpha) \supset \frac{p^k}{p^\alpha - 1}$$

et l'on obtient

$$E_{\alpha, \alpha - k + 1}(x^\alpha) = \frac{d^k}{dx^k} [E_\alpha(x^\alpha)]$$

De façon générale, puisque

$$\frac{p^{\alpha - \beta + 1}}{p^\alpha - 1} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{p^{\beta - 2}} \cdot \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1}$$

on peut écrire

$$E_{\alpha, \beta}(x^\alpha) = \int_0^x \frac{(x-t)^{\beta-2}}{\Gamma(\beta-1)} E_\alpha(t^\alpha) dt$$

3. La fonction de Mittag-Leffler peut être généralisée dans une autre direction. On peut en effet envisager la fonction à une variable et à n paramètres

$$E_{x_1, x_2, \dots, x_n}^{(n)}(x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^m}{\Gamma(m\alpha_1 + 1) \Gamma(m\alpha_2 + 1) \dots \Gamma(m\alpha_n + 1)}$$

Le calcul symbolique à une ou à n variables permet d'en obtenir certaines propriétés. En effet $E_{x_1, x_2, \dots, x_n}^{(n)}(x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots x_n^{\alpha_n})$ a pour image en calcul symbolique à n variables

$$\frac{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n}}{p_1^{\alpha_1} p_2^{\alpha_2} \dots p_n^{\alpha_n} - 1}$$

et on obtiendra grâce à cette correspondance des relations analogues à celles qu'ont données M.M. Humbert et Agarwal. Mais, au lieu des intégrales simples qui figurent dans ces dernières formules interviendront des intégrales multiples.

D'autre part, en calcul symbolique à une variable, on établirait la correspondance

$$E_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n}^{(n)}(x^{\alpha_n}) \supset E_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1}}^{(n-1)}\left(\frac{1}{p^{\alpha_n}}\right)$$

Ceci permettra de déduire bien des relations pour les fonctions généralisées à partir de propriétés connues pour la fonction de Mittag-Leffler. Ainsi, partons de la relation ⁽³⁾

$$E_{\alpha}(x) + E_{\alpha}(-x) = 2 E_{2\alpha}(x^2)$$

ou équivalamment

$$E_{\alpha}\left(\frac{1}{p^{\beta}}\right) + E_{\alpha}\left(-\frac{1}{p^{\beta}}\right) = 2 E_{2\alpha}\left(\frac{1}{p^{2\beta}}\right)$$

D'où en remontant aux originaux

$$E_{\alpha, \beta}^{(2)}(x^{\beta}) + E_{\alpha, \beta}^{(2)}(-x^{\beta}) = 2 E_{2\alpha, 2\beta}^{(2)}(x^{2\beta})$$

On généraliserait aux fonctions à n indices

$$E_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n}^{(n)}(x) + E_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n}^{(n)}(-x) = 2 E_{2\alpha_1, 2\alpha_2, \dots, 2\alpha_n}^{(n)}(x^2)$$

4. On pourrait aussi, en suivant Agarwal, généraliser à une fonction à une variable et à $2n$ indices

$$E^{(2n)}(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n; \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n; x) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{x^{m + \frac{\beta_1-1}{\alpha_1} + \dots + \frac{\beta_n-1}{\alpha_n}}}{\Gamma(m\alpha_1 + \beta_1) \dots \Gamma(m\alpha_n + \beta_n)}$$

Le calcul symbolique donnerait ici encore des propriétés de cette fonction.

5. Mais, il est plus intéressant peut-être d'introduire une fonction à deux variables. M. Humbert, en collaboration avec l'un de nous ⁽³⁾, a proposé d'étudier la fonction

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{m + \frac{\beta(n+1)-1}{\alpha}} y^n}{\Gamma[m\alpha + (n+1)\beta] \Gamma(n\beta + 1)}$$

L'image en calcul symbolique à deux variables est

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^{\alpha}, y^{\beta}) \gg \frac{p^{\alpha+1}}{p^{\alpha}-1} \cdot \frac{q^{\beta}}{(pq)^{\beta}-1}$$

⁽³⁾ P. HUMBERT et P. DELERUE. Sur une extension à deux variables de la fonction de Mittag Leffler C. R. Tome 237 p. 1059-1960.

On en tire aisément

$$(1) \quad \mathcal{E}_{\alpha, \beta} [(-x)^\alpha, (-y)^\beta] \gg (-1)^{\alpha+\beta+1} \frac{p^{\alpha+1}}{(-p)^\alpha - 1} \cdot \frac{q^\beta}{(pq)^\beta - 1}$$

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta} (x^\alpha, -y^\beta) \gg \frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha - 1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta + 1}$$

De même, si on cherche l'image par rapport à x en calcul symbolique à une variable, on trouvera sans peine

$$(2) \quad \mathcal{E}_{\alpha, \beta} (x^\alpha, y^\beta) \underset{x}{\supset} \frac{p^{\alpha-\beta+1}}{p^\alpha - 1} E_\beta \left(\frac{y}{p} \right)^\beta$$

$$\text{ou} \quad \mathcal{E}_{\alpha, \beta} (x^\alpha, -y^\beta) \underset{x}{\supset} \frac{p^{\alpha-\beta+1}}{p^\alpha - 1} E_\beta \left(-\frac{y}{p} \right)^\beta$$

où E_β désigne la fonction de Mittag-Leffler.

Nous nous proposons dans ce qui suit de donner quelques propriétés, les plus intéressantes parmi celles que nous avons obtenues, sans prétendre à une étude complète.

Notre but est simplement de montrer l'intérêt du calcul symbolique à deux variables à l'étude d'une fonction à deux variables. ⁽⁴⁾

A) *Relations entre des fonctions $\mathcal{E}_{\alpha, \beta}$ pour des valeurs particulières des indices.*

Si $\beta = 1$, on peut écrire

$$\mathcal{E}_{\alpha, 1} (x^\alpha, y) \gg \frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha - 1} \frac{q}{pq - 1} = \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1} + \frac{1}{pq} \frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1} \frac{pq}{pq - 1}$$

donc

$$\mathcal{E}_{\alpha, 1} (x^\alpha, y) = E_\alpha (x^\alpha) - \int_0^x \int_0^y E_\alpha (x-s)^\alpha I_0 (2 \sqrt{st}) ds dt$$

⁽⁴⁾ M. HUMBERT écrivait à l'un de nous en Novembre 1953 qu'il avait obtenu certains résultats pour $\mathfrak{E}_{\alpha, \beta}$ sans l'aide du calcul symbolique. La mort de ce regretté savant ne nous a pas permis de les connaître. Mais, il y a donc d'autres voies d'accès à l'étude de $\mathfrak{E}_{\alpha, \beta}$ que celles qui seront employées dans cet article.

De même

$$\mathcal{E}_{\alpha,1}(x^\alpha, -y) = E_\alpha(x^\alpha) - \int_0^x \int_0^y E_\alpha(x-s)^\alpha \mathcal{J}_0(2\sqrt{st}) ds dt$$

Si $\beta = 2$

$$\mathcal{E}_{\alpha,2}(x^\alpha, -y^2) \gg \frac{p^{\alpha-1}}{p^\alpha - 1} - \frac{p^{\alpha-1}}{p^\alpha - 1} \cdot \frac{pq}{p^2q^2 + 1} \cdot \frac{1}{pq}$$

On remontera aux originaux en appliquant le théorème du produit et en utilisant la fonction d'Agarwal

$$\mathcal{E}_{\alpha,2}(x^\alpha, -y^2) = E_{\alpha,2}(x^\alpha) - \int_0^x \int_0^y E_{\alpha,2}(x-s)^\alpha \text{bei}(2\sqrt{st}) ds dt$$

De façon plus générale, si $\beta = n$, n entier positif, on partira de l'identité

$$\frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha - 1} \frac{q^n}{(pq)^n + 1} = \frac{p^{\alpha-n+1}}{p^\alpha - 1} - \frac{1}{pq} \frac{p^{\alpha-n+1}}{p^\alpha - 1} \cdot \frac{pq}{(pq)^n + 1}$$

Or, l'original du premier membre est $\mathcal{E}_{\alpha,n}(x^\alpha, -y^n)$; le premier terme du second membre a pour original une fonction d'Agarwal.

Le second terme introduit $\frac{pq}{(pq)^n + 1}$ dont l'original est donné par Doetsch et Voelcker (p. 224 n° 161)

$$\mathcal{E}_{\alpha,n}(x^\alpha, -y^n) = E_{\alpha,n}(x^\alpha) + \frac{1}{n} \int_0^x \int_0^y E_{\alpha,n}(x-s)^\alpha \sum_{k=0}^{n-1} I_0 \left(2\varepsilon^{\frac{k+\frac{1}{2}}{2}} \sqrt{st} \right) ds dt$$

où $\varepsilon = e^{\frac{r_i}{n}}$

Doublons l'indice α seul. De l'identité

$$\frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1} = \frac{p^{2\alpha}}{p^{2\alpha} - 1} + \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{p^{\alpha-1}} \cdot \frac{p^{2\alpha}}{p^{2\alpha} - 1}$$

on déduit, en multipliant par $p^{1-\beta} E_\beta \left(\frac{y}{p} \right)^\beta$ et en utilisant l'image

(2), puis en remontant aux originaux

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, y^\beta) = \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(x^{2\alpha}, y^\beta) + \int_0^x \frac{(x-s)^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)} \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(s^{2\alpha}, y^\beta) ds$$

Doublons l'indice β seul et partons de la relation établie pour la fonction de Mittag-Leffler

$$E_\beta(x^\beta) + E_\beta(-x^\beta) = 2 E_{2\beta}(x^{2\beta})$$

D'où

$$\frac{p^{\alpha-\beta+1}}{p^\alpha-1} E_\beta\left(\frac{y}{p}\right) + \frac{p^{\alpha-\beta+1}}{p^\alpha-1} E_\beta\left(-\frac{y}{p}\right) = \frac{2}{p} \cdot \frac{1}{p^{\beta-1}} \cdot \frac{p^{\alpha-2\beta+1}}{p^\alpha-1} E_{2\beta}\left(\frac{y}{p}\right)^{2\beta}$$

et en remontant aux originaux

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, y^\beta) + \mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, -y^\beta) = \int_0^x \frac{(x-s)^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} \mathcal{E}_{\alpha,2\beta}(s^\alpha, y^{2\beta}) ds$$

Si le rapport $\frac{\beta}{\alpha}$ est un entier, on peut généraliser à $\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x, y)$ la relation utilisée ci-dessus pour la fonction de Mittag-Leffler. En effet

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(-x^\alpha, y^\beta) \gg \frac{p^{\alpha+1} e^{-\frac{i\pi}{\alpha}}}{p^\alpha + 1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta e^{-i\pi \frac{\beta}{\alpha}} - 1}$$

Si $\frac{\beta}{\alpha}$ est un nombre pair

$$e^{\frac{i\pi}{\alpha}} \mathcal{E}_{\alpha,\beta}(-x^\alpha, y^\beta) \gg \frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha + 1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta - 1}$$

Dès lors, si on utilise l'identité

$$\frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha-1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta-1} + \frac{p^{\alpha+1}}{p^\alpha+1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta-1} = \frac{2 p^{2\alpha+1}}{p^{2\alpha}-1} \frac{q^\beta}{(pq)^\beta-1}$$

on obtient en remontant aux originaux

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x^\alpha, y^\beta) + e^{\frac{i\pi}{\alpha}} \mathcal{E}_{\alpha,\beta}(-x^\alpha, y^\beta) = 2 \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(x^{2\alpha}, y^\beta)$$

c'est-à-dire

$$\mathcal{E}_{\alpha,\beta}(x, y) + e^{\frac{i\pi}{\alpha}} \mathcal{E}_{\alpha,\beta}(-x, y) = 2 \mathcal{E}_{2\alpha,\beta}(x^2, y)$$

Si $\frac{\beta}{\alpha}$ est un entier impair, un calcul analogue donnera

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, -y) - e^{\frac{i\pi}{\alpha}} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(-x, y) + e^{\frac{2i\pi}{\alpha}} \mathcal{E}_{2\alpha, \beta}(-x^2, y) = 0$$

Multiplions l'indice α par n entier, nous aurons la relation

$$\begin{aligned} n \mathcal{E}_{n\alpha, \beta}(x^{n\alpha}, y^\beta) &= \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta) + \omega^{1-\beta} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}\left[(\omega x)^\alpha, \left(\frac{y}{\omega}\right)^\beta\right] \\ &+ \dots + \omega^{(n-1)(1-\beta)} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}\left[(\omega^{n-1} x)^\alpha, \left(\frac{y}{\omega^{n-1}}\right)^\beta\right] \end{aligned}$$

$1, \omega, \omega^2, \dots, \omega^{n-1}$ désignent les n racines $n^{\text{ièmes}}$ de l'unité.

On prend comme convention $\omega^{n\alpha} = 1$.

En effet, on a l'identité

$$\begin{aligned} \frac{n p^{n\alpha+1} q^\beta}{(p^{n\alpha}-1)(p^\beta q^\beta-1)} &\equiv \frac{p^{\alpha+1} q^\beta}{(p^\alpha-1)(p^\beta q^\beta-1)} + \frac{\omega^{1-\beta} \left(\frac{p}{\omega}\right)^{\alpha+1} (q\omega)^\beta}{\left[\left(\frac{p}{\omega}\right)^\alpha - 1\right] \left[\left(\frac{p}{\omega}\right)^\beta (\omega q)^\beta - 1\right]} \\ &+ \dots + \omega^{(n-1)(1-\beta)} \frac{\left(\frac{p}{\omega^{n-1}}\right)^{\alpha+1} (\omega^{n-1} q)^\beta}{\left[\left(\frac{p}{\omega^{n-1}}\right)^\alpha - 1\right] \left[\left(\frac{p}{\omega^{n-1}}\right)^\beta (\omega^{n-1} q)^\beta - 1\right]} \end{aligned}$$

En remontant aux originaux, on obtient la formule annoncée.

Cette décomposition suppose $n \neq \alpha$. Dans ce cas, on part alors de

$$\frac{n p^{n^2}}{p^{n^2}-1} \equiv \frac{p^n}{p^n-1} + \frac{p^n}{p^n-\omega} + \dots + \frac{p^n}{p^n-\omega^{n-1}}$$

et on pose θ égal à la racine primitive de $z^{n^2}-1=0$ avec la convention

$$\theta^{n^2\lambda} \quad (\lambda \text{ réel quelconque}) \text{ égal à } 1.$$

On aboutit ainsi à

$$\begin{aligned} n \mathcal{E}_{n^2, \beta}(x^{n^2}, y^\beta) &= \mathcal{E}_{n, \beta}(x^n, y^\beta) + \theta^{1-\beta} \mathcal{E}_{n, \beta}\left[(\theta x)^n, \left(\frac{y}{\theta}\right)^\beta\right] \\ &+ \dots + \theta^{(n-1)(1-\beta)} \mathcal{E}_{n, \beta}\left[(\theta^{n-1} x)^n, \left(\frac{y}{\theta^{n-1}}\right)^\beta\right] \end{aligned}$$

B) Equation aux dérivées partielles

Si β est entier positif, on établit à partir de la définition de \mathcal{E} que la fonction $\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta)$ est solution de l'équation aux dérivées partielles

$$\frac{\partial^{2\beta} f}{\partial x^\beta \partial y^\beta} = f \quad \text{et ceci, quel que soit } \alpha.$$

Cette relation généralise une propriété de la fonction de Mittag-Leffler. On sait en effet que si α est un entier positif $\frac{p^\alpha}{p^\alpha - 1}$ est l'image d'un sinus hyperbolique d'ordre supérieur : dans ce cas $E_\alpha(x^\alpha)$ est solution de l'équation différentielle

$$\frac{d^\alpha y}{dx^\alpha} - y = 0$$

Si β était commensurable $\beta = \frac{h}{k}$, h et k entiers > 0 . On établit que $\mathcal{E}_{\alpha, \frac{h}{k}}(x^\alpha, y^{\frac{h}{k}})$ est solution de

$$\frac{\partial^{2k} f}{\partial x^k \partial y^k} - f = \frac{\partial^{2k}}{\partial x^k \partial y^k} \left\{ \sum_{n=0}^{k-1} \frac{y^{\frac{h}{k}}}{\Gamma\left(n \frac{k}{h} + 1\right)} E_{\alpha, (n+1)\frac{h}{k}}(x^\alpha) \right\}$$

où $E_{\alpha, (n+1)\frac{h}{k}}$ est une fonction d'Agarwal.

C) Autres relations

a) l'identité

$$\frac{2 p^{\alpha+1} q^\beta}{(p^\alpha - 1)[(pq)^{2\beta} - 1]} = \frac{2}{pq} \frac{p^{\alpha+\beta+1} q^{2\beta}}{(p^\alpha - 1)[(pq)^{2\beta} - 1]} \cdot \frac{1}{(pq)^{\beta-1}}$$

permet d'écrire

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta) - \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, -y^\beta) &= \\ &= \int_0^x \int_0^y \frac{[\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(s^\alpha, t^\beta) + \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(s^\alpha, -t^\beta)](x-s)^{\beta-1} (y-t)^{\beta-1} ds dt}{[\Gamma(\beta)]^2} \end{aligned}$$

b) Puisque

$$\begin{aligned} \frac{1}{pq} &= \frac{1}{pq} \cdot \frac{p^{\alpha+1} q^{\beta}}{(p^{\alpha}-1)(p^{\beta} q^{\beta}-1)} \cdot \frac{(p^{\beta} q^{\beta}-1)(p^{\alpha}-1)}{p^{\alpha+1} q^{\beta}} \\ &= \frac{1}{pq} \frac{p^{\alpha+1} q^{\beta}}{(p^{\alpha}-1)(p^{\beta} q^{\beta}-1)} \cdot \left(\frac{1}{p^{1-\beta}} - \frac{1}{p^{1+\alpha-\beta}} - \frac{1}{pq^{\beta}} + \frac{1}{p^{\alpha+1} q^{\beta}} \right) \end{aligned}$$

le théorème du produit donnera

$$\begin{aligned} xy &= \int_0^x \int_0^y \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(s^{\alpha}, t^{\beta}) \left[\frac{(x-s)^{1-\beta}}{\Gamma(2-\beta)} - \frac{(x-s)^{1+\alpha-\beta}}{\Gamma(2+\alpha-\beta)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{(x-s)(y-t)^{\beta}}{\Gamma(\beta+1)} + \frac{(x-s)^{\alpha+1}(y-t)^{\beta}}{\Gamma(\alpha+2)\Gamma(\beta+1)} \right] ds dt \end{aligned}$$

c) L'identité

$$\frac{1}{q^m} \frac{p^{\alpha-n-\beta+1}}{p^{\alpha}-1} = \frac{1}{pq} \frac{p^{\alpha+1} q^{\beta}}{(p^{\alpha}-1)[(pq)^{\beta}-1]} \left[\frac{1}{p^{n-1} q^{m-1}} - \frac{1}{p^{n+\beta-1} q^{m+\beta-1}} \right]$$

permettra d'écrire en remontant aux originaux

$$\begin{aligned} \frac{y^m}{\Gamma(m+1)} E_{\alpha, n+\beta}(x^{\alpha}) &= \int_0^x \int_0^y \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(s^{\alpha}, t^{\beta}) \\ &\quad \left[\frac{(x-s)^{n-1}(y-t)^{m-1}}{\Gamma(n)\Gamma(m)} - \frac{(x-s)^{n-\beta-1}(y-t)^{m+\beta-1}}{\Gamma(n-\beta)\Gamma(m+\beta)} \right] \times ds dt \end{aligned}$$

d) On connaît en calcul symbolique à deux variables la correspondance

$$\sqrt{p} \varphi(\sqrt{p}, \sqrt{q}) = \frac{1}{4\pi x^{3/2} \sqrt{y}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{s^2}{4x} - \frac{t^2}{4y}} s f(s, t) ds dt$$

où $\varphi(p, q) \ll f(x, y)$. En appliquant cette formule à

$$f(x, y) = \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^{\alpha}, y^{\beta}),$$

on obtient

$$\mathcal{E}_{\frac{\alpha}{2}, \frac{\beta}{2}}(x^{\frac{\alpha}{2}}, y^{\frac{\beta}{2}}) = \frac{1}{4\pi x \sqrt{xy}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-\frac{s^2}{4x} - \frac{t^2}{4y}} s \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(s^{\alpha}, t^{\beta}) ds dt$$

e) Utilisons aussi la formule du calcul symbolique à deux variables

$$\frac{1}{p^{\lambda-1} q^{\mu-1}} \varphi\left(\frac{1}{p}, \frac{1}{q}\right) \ll \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \left(\frac{x}{s}\right)^{\lambda} \left(\frac{y}{t}\right)^{\mu} \mathcal{J}_{\lambda}(2\sqrt{sx}) \mathcal{J}_{\mu}(2\sqrt{ty}) f(s, t) ds dt$$

En faisant $\lambda = \beta - \alpha - 1$ $\mu = 1 - \beta$ $\varphi(p, q) = \frac{p^{\alpha+1} \cdot q^{\beta} (-1)^{\alpha+\beta+1}}{(-p)^{\alpha} - 1} [p^{\beta} q^{\beta} - 1]$

on obtient $p^{\alpha-\beta} q^{\beta} \varphi\left(\frac{1}{p}, \frac{1}{q}\right) = \varphi(p, q) (-1)^{\alpha}$ et on en déduit

$$\begin{aligned} & (-1)^{\alpha} \mathcal{E}_{\alpha, \beta} [(-s)^{\alpha}, (-t)^{\beta}] = \\ & = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \binom{x}{s}^{\frac{\beta-\alpha-1}{2}} \binom{y}{t}^{\frac{1-\beta}{2}} J_{\beta-\alpha-1}(2\sqrt{sx}) J_{1-\beta}(2\sqrt{ty}) \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(-s)^{\alpha} (-t)^{\beta} \\ & \quad \times ds dt \end{aligned}$$

D) Comportement asymptotique

Certaines des intégrales qui figurent dans les résultats précédents sont à champ infini. Pour être assuré de leur convergence, il faut donc connaître la valeur asymptotique de $\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y)$. Or, on sait ⁽⁵⁾ que pour x très grand > 0 , la fonction de Mittag-Leffler se comporte comme

$$\frac{1}{\alpha} e^{x^{\frac{1}{\alpha}}} + o\left(\frac{1}{x}\right)$$

Par une méthode analogue à celle de Mittag-Leffler, on établit que si x réel tend vers l'infini, la fonction d'Agarwal se comporte comme $\frac{1}{\alpha} e^{x^{\frac{1}{\alpha}}}$. De là, on passe à

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{y^n}{\Gamma(n\beta + 1)} E_{\alpha, \beta(n+1)}(x)$$

D'où pour x réel tendant vers l'infini et y réel fini

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y) \approx \frac{1}{\alpha} e^{x^{\frac{1}{\alpha}}} E_{\beta}(y)$$

Pour x réel tendant vers l'infini et y réel tendant vers l'infini

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y) \approx \frac{e^{x^{\frac{1}{\alpha}} - y^{\frac{1}{\beta}}}}{\alpha \beta}$$

⁽⁵⁾ Voir BUHL, Séries analytiques. Sommabilité. *Mémorial des Sciences Mathématiques* fascicule VII p. 31.

Si y réel tend vers l'infini, x réel restant fini, les méthodes du calcul opérationnel nous permettront d'obtenir un résultat suffisant pour notre recherche.

On sait d'abord que si $\varphi(p, q) \ll f(x, y)$; $\varphi(p, q)$ étant holomorphe en p et q dans deux demi-plans à droite associés, l'abscisse de convergence en q étant de plus négative; si de plus

$$\int_0^\infty e^{-qy} f(x, y) dy \quad \text{converge uniformément en } x$$

$$\int_0^\infty e^{-px} f(x, y) dx \quad \text{converge uniformément en } y.$$

on peut écrire

$$\lim_{y \rightarrow \infty} f(x, y) \supset \lim_{x \rightarrow 0} \varphi(p, q)$$

les deux limites existant certainement.

Or $\varphi(p, q) = \frac{p^{\alpha+1} q^\beta}{(p^\alpha - 1)(p^\beta q^\beta - 1)}$ est holomorphe en p et q pour $\Re(q) > \lambda$ $\Re(p) > \text{maximum de } 1 + \varepsilon$ et $\frac{1}{\lambda} \varepsilon$ et λ étant deux quantités positives arbitraires. Si on fait alors une translation λ de l'origine des q

$$\frac{q}{q + \lambda} \frac{p^{\alpha+1} (q + \lambda)^\beta}{[p^\beta (q + \lambda)^\beta - 1]} \ll e^{-\lambda y} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta)$$

D'où

$$O \ll \lim_{y \rightarrow \infty} e^{-\lambda y} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta) = 0$$

Il existe donc une fonction de x seul $K_y(x) > 0$ et finie avec x telle que pour $y > Y$, on ait

$$e^{-\lambda y} \mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x^\alpha, y^\beta) < K(x)$$

ou

$$\mathcal{E}_{\alpha, \beta}(x, y) < K(x) e^{\lambda y \frac{1}{\beta}}$$

Ces résultats permettent d'affirmer la convergence des intégrales écrites plus haut.

Sciences Physiques et Chimiques

Etude expérimentale et théorique de la figure de diffraction donnée par une ouverture circulaire couverte à moitié par une lame à faces parallèles

PAR

Norbert SÉGARD

professeur à la faculté libre des sciences de Lille

— OBJET DE CETTE ÉTUDE

En vue d'expériences pédagogiques nous avons songé à obtenir les anneaux en interposant une lame à faces parallèles sur la moitié d'un faisceau de lumière monochromatique parallèle. En effet, soit P un point de la source et P' son image géométrique dans le plan focal de l'objectif. La moitié du faisceau horizontal issu de P traverse, sous l'incidence i , la lame L, qui produit le retard optique $\delta = e(n \cos r - \cos i)$. Il semblerait donc que des franges circulaires dussent se former autour de l'axe optique normal à L; de même, en utilisant une source ponctuelle P, on devrait observer successivement en P', par inclinaison progressive de L, des maxima et des minima nuls. Or, dans le premier cas, on ne voit qu'un éclaircissement uniforme, tandis que, dans le second, on observe un phénomène beaucoup plus compliqué. Ces deux résultats sont dus à la lumière diffractée par l'ouverture du diaphragme circulaire dont L couvre une moitié ⁽¹⁾.

Les figures de diffraction que nous avons pu obtenir expérimentalement sont beaucoup plus riches en détails que celles données par la bibliographie ⁽²⁾. Nous allons, dans ce qui suit, en donner l'aspect général. Par ailleurs une explication complète de la figure de diffraction entraîne des difficultés mathématiques et numériques que nous nous sommes proposé d'atténuer. Ce travail nous paraissait d'autant plus intéressant que ces mêmes difficultés se rencontrent dans l'étude d'assez nombreuses figures de diffraction.

Nous avons pu reprendre et développer largement les tables numériques dont nous avons besoin pour tracer les cartes détaillées des lignes isophotes.

Nous donnons ici cette carte dans le cas où la lame L est demi-onde, nous réservant de publier, d'ici peu, la figure de diffraction et la carte d'isophotes pour une ouverture demi-circulaire, problème que l'on rencontre dans l'étude de l'héliomètre.

2 — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

La source de lumière utilisée est une lampe à vapeur de mercure dont une première lentille forme l'image sur la fente d'un spectroscope à laquelle on donne la largeur maximum compatible avec la séparation de la raie verte. Dans cette raie verte se trouve (fig I) une petite

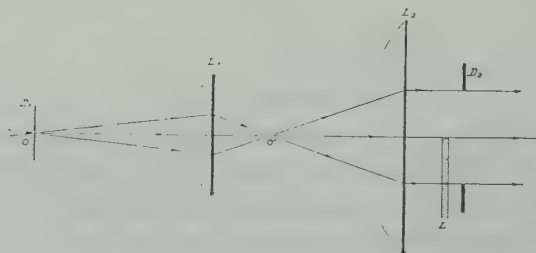


FIG. I

ouverture circulaire O , de diamètre 0,2 millimètre percée soigneusement dans le diaphragme D_1 et rectifiée. Cette ouverture étant beaucoup trop grande, nous l'avons disposée à la place de l'oculaire dans un tube de microscope dont l'objectif L_1 en donne une image O' très réduite. C'est cette image qui va jouer, dans nos expériences, le rôle de source monochromatique ponctuelle.

Cette source O' se trouve au foyer de la lentille L_2 du collimateur, auprès de laquelle est le diaphragme diffractant D_2 avec son ouverture circulaire à moitié recouverte par la lame à faces parallèles L .

La lumière est ensuite reçue dans une lunette dont l'objectif a une distance focale de 1,50 mètre. L'image de diffraction se forme dans le plan focal.

3 — DESCRIPTION DE LA FIGURE DE DIFFRACTION

Les photographies suivantes ont été obtenues avec des temps de pose très variables. Leur examen permet de se rendre compte de

l'aspect détaillé de la figure de diffraction, ainsi que d'apprécier les intensités relatives des différents maxima lumineux.

1^{er} cas : $\delta = \left(K + \frac{1}{2} \right) \lambda$: lame L, demi-onde

figure II-1 : pose 10 secondes

A la place de la tache centrale de diffraction que produirait l'ouverture du diaphragme en l'absence de L, nous obtenons deux taches égales séparées par un sillon noir vertical.

fig II-2 (1 minute), II-3 (3 minutes), II-4 (5 minutes)

Sur l'axe horizontal, des maxima secondaires se disposent de part

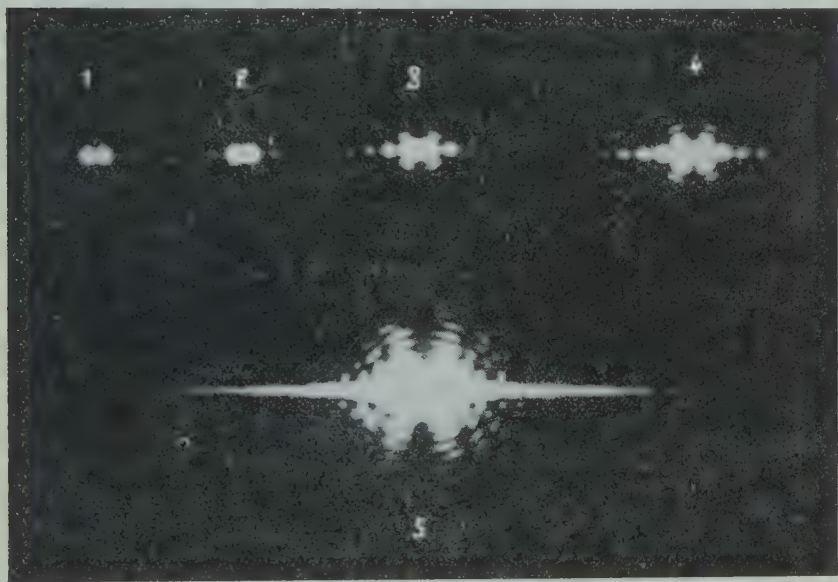


FIG. II

et d'autre des maxima principaux, tandis qu'au-dessus et au-dessous apparaissent des arcs lumineux. La figure présente une double symétrie par rapport aux axes horizontal et vertical.

fig II-5 : (2 heures)

C'est l'aspect général de la figure de diffraction. Sur l'axe horizontal se trouvent répartis de très nombreux maxima secondaires, tandis

qu'il n'y a aucune lumière sur l'axe vertical. Par ailleurs, en dehors de ces axes, de nombreux arcs lumineux se situent suivant une loi, à priori assez compliquée.

Pour mieux saisir cette loi, nous avons étudié au microscope et à la chambre claire plusieurs photographies. La figure III résume

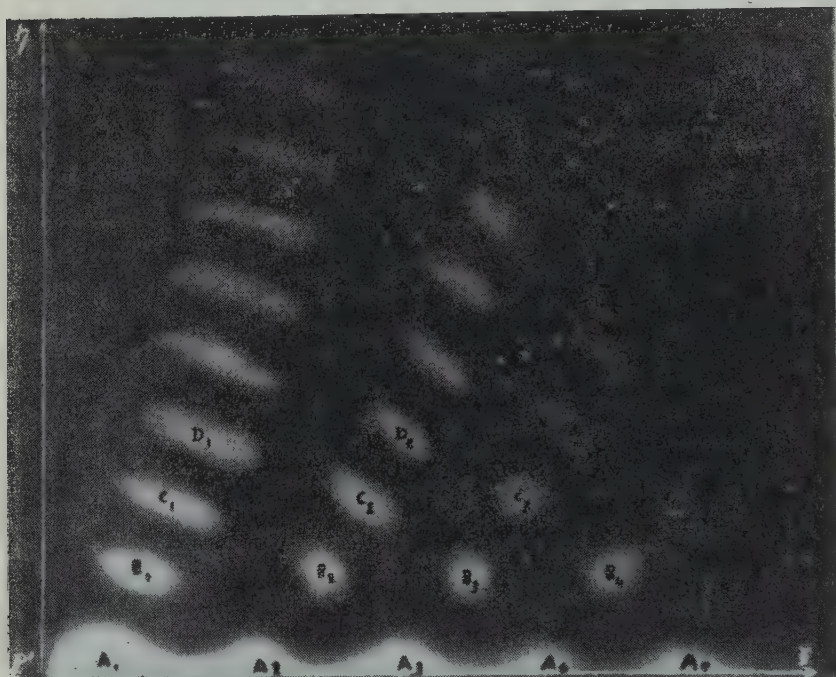


FIG. III

cette étude. Si l'on joint les centres des arcs lumineux, ceux-ci semblent, à peu près, alignés de la double façon suivante :

1) suivant des droites inclinées sur l'axe horizontal à partir des maxima se trouvant sur cet axe : $A_1 B_1 C_1 D_1, A_2 B_2 C_2 D_2, \dots$

2) suivant des droites parallèles à l'axe horizontal $B_1 B_2 B_3 B_4, C_1 C_2 C_3 C_4, \dots$

$$2^{\text{e}} \text{ cas : } \delta \neq \left(K + \frac{1}{2} \right) \lambda$$

La figure IV montre comment se modifie le « corps » de la figure de diffraction lorsque δ varie de $K\lambda$ à $(K + 1)\lambda$. En (a), pour $\delta = K\lambda$,

ous avons évidemment la tache circulaire D comme en l'absence
e L, puis, un sillon noir vertical venant de la gauche sépare D en

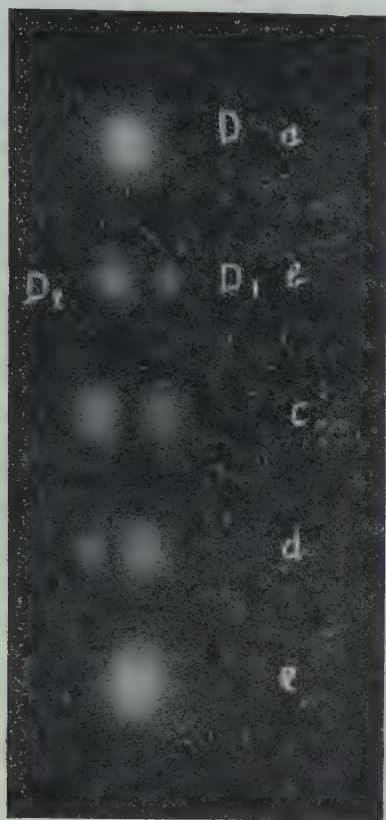


FIG. IV

eux taches D_1 et D_2 , inégales en (b), égales en (c) pour
 $= \left(K + \frac{1}{2}\right) \lambda$, puis de nouveau inégales en (d). En (e) nous avons
 $= (K + 1) \lambda$.

La figure V montre comment se modifient les « pieds » de la figure
 e diffraction. Celle-ci ne possède évidemment plus de symétrie par
 rapport à l'axe vertical. La figure V-7 est faite lorsque δ est très voisin
 e $K\lambda$. Les maxima secondaires ont pratiquement disparu sur l'axe

horizontal tandis que les arcs lumineux sont presque devenus des anneaux circulaires.

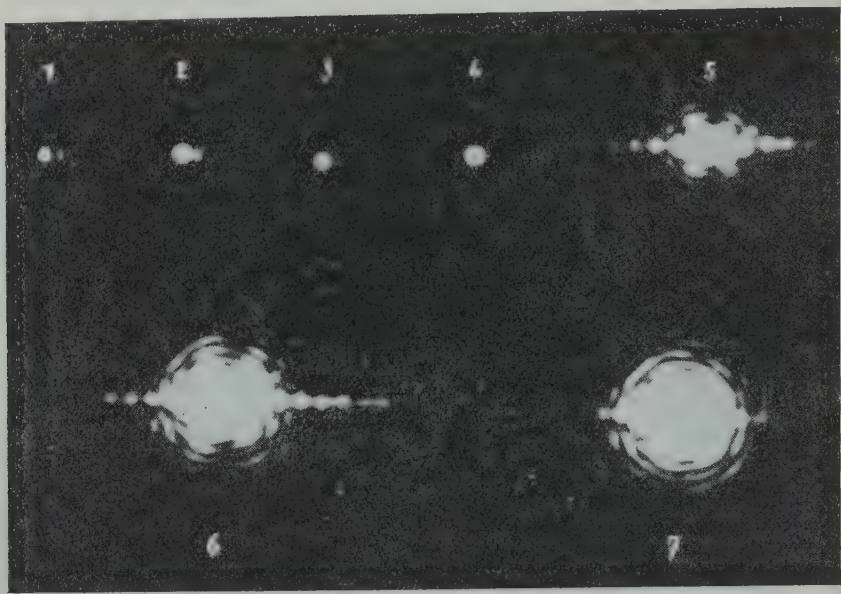


FIG. V

4 — ÉTUDE THÉORIQUE DE LA FIGURE DE DIFFRACTION

Le point objet P, (fig VI) optiquement situé à l'infini, forme son

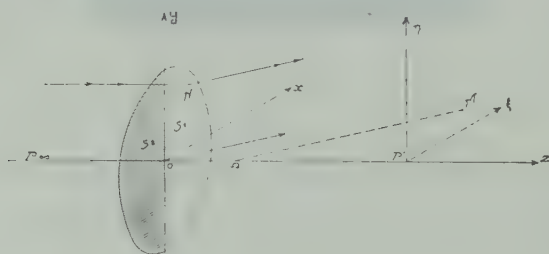


FIG. VI

image géométrique en P', foyer de la lentille objectif de centre optique Ω et de distance focale f . Devant cette lentille se trouve le diaphragme circulaire de rayon R et de centre O; il est divisé en deux

$J_1(r)$ étant la fonction de Bessel de première espèce.

Le calcul de B présente, par contre, de grandes difficultés. En désignant par x' et y' les coordonnées de N, dans le plan du diaphragme, par rapport à des axes $Ox'y'$, Ox' étant parallèle à $P'M$ et en posant $u = \frac{x'}{R}$, B peut s'écrire (fig VII) :

$$B = \cos \alpha \sqrt{\frac{\pi \sin \alpha}{2r}} J_{3/2}(r \sin \alpha) + \int_{\sin \alpha}^1 \sqrt{1 - u^2} \cdot \sin ru \, du$$

On possède de la fonction $J_{3/2}$ des tables détaillées. Il nous faut calculer la dernière intégrale (3).

Dans le cas particulier important où $\alpha = 0$, c'est-à-dire lorsque l'on veut déterminer l'éclairement suivant l'axe horizontal, on peut ramener la fonction B aux fonctions de Struve $H_1(r)$ et de Neumann $Y_1(r)$ dont on possède des tables très étendues, surtout pour la dernière (4) :

$$B = \frac{\pi}{2r} H_1(r)$$

$$H_1(r) \simeq Y_1(r) + \frac{1}{\pi} \sum_{n=0}^{p-1} \frac{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2} - n\right) \cdot \left(\frac{1}{2}r\right)^{2n}}$$

et, à partir de ces fonctions, on peut établir l'expression asymptotique

$$B \simeq \frac{1}{r} - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\cos\left(r - \frac{\pi}{4}\right)}{r \sqrt{r}}$$

Pour $\alpha < 30^\circ$ et $r < 4\pi$, l'intégrale

$$I = \int_{\sin \alpha}^1 \sqrt{1 - u^2} \cdot \sin ru \, du$$

peut se mettre sous la forme de ce développement assez rapidement convergent

$$I = a \frac{r}{3} - b \frac{r^3}{3^2 \cdot 5} + c \frac{r^5}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7} - d \frac{r^7}{3^2 \cdot 5^2 \cdot 7^2 \cdot 9} + \dots$$

avec

$$a = \cos \alpha (1 - \sin^2 \alpha), \quad b = \cos \alpha \left(1 + \frac{1}{2} \sin^2 \alpha - \frac{3}{2} \sin^4 \alpha + \dots\right)$$

Pour $\alpha > 30^\circ$, le développement suivant sera utilisé :

$$I = \sin r \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \cdot r^{2n}}{(2n)!} a_{2n} + \cos r \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1} \cdot r^{2n+1}}{(2n+1)!} a_{2n+1}$$

les coefficients a_n étant liés par la formule de récurrence :

$$(2+n) a_n = (2n+1) a_{n-1} - \cos^3 \alpha (1 - \sin \alpha)^{n-1}$$

En se basant sur les propriétés des intégrales de Fresnel on peut établir différentes formules asymptotiques de B.

Enfin pour de grandes valeurs de α , on peut écrire I sous la forme d'un développement convergent en fonction des puissances croissantes de $\cos \alpha$. En effet, la correspondance symbolique de p à r donne

$$I \supset p \int_0^{\cos \alpha} \frac{v^2 dv}{1 + p^2 - v^2} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{p}{(1 + p^2)^n} \cdot \frac{\cos^{2n+1} \alpha}{2n+1} \quad (v^2 = 1 - u^2)$$

Les originaux des premiers termes se calculent aisément; la formule de Bromwich permet la détermination du terme général ⁽⁵⁾.

Dans certains cas les calculs numériques de I sont grandement facilités par l'adaptation que nous avons faite ⁽⁵⁾ du procédé de M. Gaston Laville ⁽⁶⁾ permettant de déterminer l'harmonique de rang n d'une fonction périodique.

Ces différents développements en série nous ont permis de calculer numériquement la fonction B (r, α) pour les valeurs de α croissant de 10° en 10° et pour les valeurs de $\frac{r}{\Pi}$ croissant de 0,1 en 0,1

depuis 0 jusqu'à 10 ⁽⁷⁾. Ces tables peuvent nous permettre la construction des cartes des lignes isophotes de nombreuses figures de diffraction. Nous donnons ici celle que nous avons tracée dans le cas d'une ouverture circulaire recouverte à moitié par une lame à faces parallèles demi-onde (fig VIII). Nous avons tracé les lignes correspondant à une amplitude nulle (points de « cote zéro »). Dans chacun des domaines ainsi limités, nous avons cherché le ou les points où l'amplitude est maximum en valeur absolue. Autour de chacune de ces « crêtes » d'amplitude nous avons tracé l'isophote correspondant à une intensité environ moitié de celle qui correspond à la crête. Nous avons

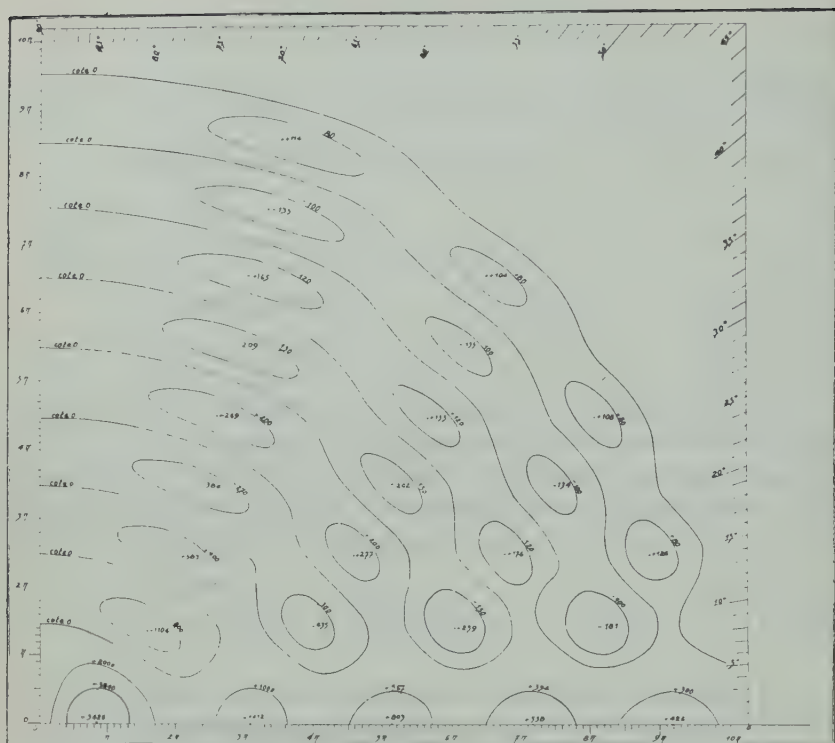


FIG. VIII

d'ailleurs indiqué sur chacune de ces isophotes l'amplitude à laquelle elle correspond.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHARRON et SÉGARD, *C. R. Acad. Sc.*, 234, 1952, p. 610.
- (2) DANJON : *Ann. Obs. Strasbourg*, 1936, t. III, 4^e fasc., p. 181.
- (3) KEIICHI HAYASCHI : *Tafeln der Besselchen Functionen*, Berlin, 1930.
- (4) WATSON : *A treatise on the theory of Bessel Functions*, Cambridge, 1944 pp. 667 à 697.
- (5) SÉGARD, *C. R. Acad. Sc.*, 235, 1952, p. 1496.
- (6) LAVILLE, *C. R. Acad. Sc.*, 234, 1952, p. 1728.
- (7) SÉGARD, Thèse de Doctorat, Lille, 1953.

Théorie limite du flambage d'une plaque circulaire chauffée en son centre

NOTE DE

M. F. BUCKENS

1. — MISE EN ÉQUATION DU PROBLÈME

Soit h l'épaisseur d'une plaque circulaire plane, de rayon R . L'équation qui régit le flambage symétrique W d'un disque est, [1], en posant

$$\varphi = \frac{dw}{dr} = w' :$$
$$\varphi'' - \frac{1}{r} \varphi' - \frac{1}{r^2} \varphi = \frac{N_r}{D} - \varphi \quad (1)$$

N_r étant la tension radiale intégrée sur l'épaisseur et

$$D = \frac{Eh^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (2)$$

E étant le module de Young et ν le coefficient de Poisson.

Si la disque est soumis à une température qui ne dépend que de la distance r au centre et que nous supposons en chaque point uniforme sur toute l'épaisseur, on a, [2] :

$$N_r = \alpha Eh \left(\frac{1}{R^2} \int_0^R T r dr - \frac{1}{r^2} \int_0^r T r dr \right) \quad (3)$$

désignant le coefficient de dilatation thermique.

La solution de l'équation obtenue en substituant (3) dans (1) pour différentes répartitions de T et différentes conditions aux limites, a été discutée antérieurement, [3]. Elle ne sera traitée ici que sous l'aspect très particulier qu'elle prend lorsqu'on suppose que la température T est partout constante (par exemple nulle), sauf au voisinage

du centre, où elle peut prendre des valeurs très grandes. Soit alors pour $r_o \ll R$:

$$\int_0^{r_o} T r dr = \frac{1}{2} T_o \cdot r_o^2 \quad (4)$$

$$T = 0 \text{ pour } r_o < r \leq R$$

Dans ce cas on a, pour $r > r_o$:

$$\varphi'' + \frac{1}{r} \varphi' - \frac{1}{r^2} \varphi = \left(\frac{1}{R^2} - \frac{1}{r^2} \right) \lambda \varphi$$

et, en posant $\lambda = \frac{Eh \cdot T_o \cdot r_o^2}{2D}$, cette équation prend la forme :

$$\varphi'' + \frac{1}{r} \varphi' - \left(\frac{\lambda}{R^2} + \frac{1 - \lambda}{r^2} \right) \varphi = 0 \quad (5)$$

2. FORME DE LA SOLUTION

Remarquons tout d'abord que physiquement il ne peut pas exister de solution $\varphi \neq 0$ pour λ négatif. Il y correspondrait une température T_o négative et donc une contraction centripète.

Nous admettrons donc que $\lambda > 0$ et poserons

$$k = \sqrt{\lambda}/R$$

$$n = \sqrt{1 - \lambda}$$

de sorte que la solution générale de (5) peut s'écrire :

$$\varphi = A I_n(kr) + B K_n(kr) \quad (7)$$

I_n et K_n étant les fonctions de Bessel à argument imaginaire de première et de seconde espèce.

Supposons d'abord n réel et donc $\lambda \leq 1$.

La condition $\varphi = 0$ pour $r = r_o$, que nous adoptons ici et qui sera discutée plus loin, donne :

$$\varphi = K_n(kr_o) I_n(kr) - I_n(kr_o) K_n(kr) \quad (8)$$

La courbe continuellement croissante de cette expression et de la dérivée en fonction de x ne fournit aucune solution k des conditions limites :

$$\varphi(R) = 0 \text{ (encastrement)}$$

$$\varphi'(R) + \frac{\nu}{R} \varphi(R) = 0 \text{ (appui à la périphérie)}$$

qui soit différente de zéro.

Supposons alors $\lambda > 1$; on a :

$$\varphi = A I_{i\sqrt{\lambda-1}} \left(\sqrt{\lambda} \cdot \frac{r}{R} \right) + B I_{-i\sqrt{\lambda-1}} \left(\sqrt{\lambda} \cdot \frac{r}{R} \right) \quad (9)$$

expression dans laquelle A et B sont des constantes complexes conjuguées.

Or, on a, à un coefficient constant près :

$$I_p(z) = z^p \left[1 + \frac{(z/2)^2}{p+1} + \frac{(z/2)^4}{2(p+1)(p+2)} + \frac{(z/2)^6}{2 \cdot 3(p+1)(p+2)(p+3)} + \dots \right] \quad (10)$$

De sorte qu'en posant

$$A = \frac{1}{2}(a + bi)$$

$$\begin{aligned} \varphi = \text{partie réelle de: } (a + bi) e^{i\sqrt{\lambda-1} \log \left(\frac{r\sqrt{\lambda}}{R} \right)} \\ \left\{ 1 + \frac{(r/R)^2 (1 - i\sqrt{\lambda-1})}{4} + \frac{(r/R)^4 \lambda (3 - \lambda - 3i\sqrt{\lambda-1})}{32(3+\lambda)} \right. \\ \left. + \frac{(1/R)^6 \lambda^2 [12 - 6\lambda - (12 - \lambda)i\sqrt{\lambda-1}]}{384(3+\lambda)(8+\lambda)} + \dots \right\} \quad (11) \end{aligned}$$

d'où :

$$\begin{aligned} \varphi = \left[a \cos \beta \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) - b \sin \beta \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) \right] F \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) \\ + \left[a \sin \beta \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) + b \cos \beta \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) \right] G \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) \quad (12) \end{aligned}$$

où l'on a posé :

$$\beta \left(\frac{r}{R}, \lambda \right) = \sqrt{\lambda-1} \log \frac{r\sqrt{\lambda}}{R}$$

$$F = 1 + \frac{4}{1} \left(\frac{r}{R} \right)^2 + \frac{\lambda}{32} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \frac{3-\lambda}{3+\lambda} + \frac{\lambda^2}{64} \left(\frac{r}{R} \right)^6 \frac{2-\lambda}{(3+\lambda)(8+\lambda)} + \dots$$

$$G = \frac{\sqrt{\lambda-1}}{4} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \left[1 + \frac{\lambda}{8} \left(\frac{r}{R} \right)^2 \frac{3}{3+\lambda} + \frac{\lambda^2}{96} \left(\frac{r}{R} \right)^4 \frac{12-\lambda}{(3+\lambda)(8+\lambda)} + \dots \right]$$

Donnons-nous encore la condition $\varphi = 0$, pour $r = r_o \ll R$, et posons $\rho = r_o/R$.

On obtient en première approximation

$$a = b \operatorname{tg} \beta(\rho, \lambda) = b \operatorname{tg} [\sqrt{\lambda - 1} \log(\rho \sqrt{\lambda})] \quad (13)$$

ce qui, substitué dans (12) donne après suppression du coefficient $b/\cos [\sqrt{\lambda - 1} \log(\rho \sqrt{\lambda})]$

$$\varphi = \sin\left(\sqrt{\lambda - 1} \log \frac{r_0}{r}\right) \cdot F\left(\frac{r}{R}, \lambda\right) + \cos\left(\sqrt{\lambda - 1} \log \frac{r_0}{r}\right) \cdot G\left(\frac{r}{R}, \lambda\right)$$

La valeur caractéristique λ est définie par la condition limite au contour $r = R$. Nous allons considérer successivement les cas de l'encastrement et de l'appui simple à la périphérie.

3. — ENCASTREMENT A LA PÉRIPHÉRIE

La condition aux limites est alors :

$$\varphi = 0 \text{ pour } r = R$$

ce qui, à partir du (14) prend la forme :

$$\operatorname{tg}(\sqrt{\lambda - 1} \log \rho) = -\sqrt{\lambda - 1} \cdot \frac{1 + \frac{3\lambda}{8(3+\lambda)} + \frac{\lambda^2(12-\lambda)}{96(3+\lambda)(8+\lambda)} + \dots}{5 + \frac{\lambda(3-\lambda)}{8(3+\lambda)} + \frac{\lambda^2(2-\lambda)}{96(3+\lambda)(8+\lambda)} + \dots}$$

Pour ρ suffisamment petit, et donc $\log \rho$ assez grand en valeur absolue, les solutions les plus petites pour λ sont proches de 1, et l'on peut poser :

$$\sqrt{\lambda - 1} \cdot \log \rho = -s\pi + \Sigma \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (16)$$

d'où par substitution dans (15) :

$$\Sigma = \frac{0,2166 \pi}{\log \rho} \left(1 - \frac{0,2166}{\log \rho}\right) + O\left(\frac{0,019 s^3 \pi^3}{\log^3 \rho}\right) \quad (17)$$

On note que d'après (16), λ ne diffère de 1 que d'une quantité de l'ordre de $s^2 \pi^2 / \log^2 \rho$, ce que nous désignons par $O\left(\frac{s^2 \pi^2}{\log^2 \rho}\right)$. (On vérifie que, dans le développement de $\operatorname{tg} \Sigma$, la contribution du second terme $\Sigma 3/3 \cong 0,0034 s^3 \pi^3 / \log^2 \rho$ vient se retrancher de celle de $0,0223 s^3 \pi^3 / \log^3 \rho$, dont le coefficient 0,0223 est la valeur de la dérivée de la fonction de λ , qui multiplie $\sqrt{\lambda - 1}$ dans (15), pour $\lambda = 1$).

On a :

$$\sqrt{\lambda} - 1 = -\frac{s\pi}{\log \rho} \left(1 - \frac{0,2166}{\log \rho} + \frac{0,0468}{\log^2 \rho} + O\left(\frac{0,019 s^3 \pi^3}{\log^4 \rho}\right) \right) \quad (18)$$

$$\lambda = 1 + \frac{s^2 \pi^2}{\log^2 \rho} \left(1 - \frac{0,4332}{\log \rho} + \frac{0,1404}{\log^2 \rho} \right) + O\left(\frac{0,038 s^4 \pi^4}{\log^5 \rho}\right) \quad (19)$$

Si l'on introduit, au lieu de (13), la valeur corrigée

$$a = b \cdot \text{tg} [\sqrt{\lambda} - 1 \cdot \log (\rho \sqrt{\lambda})] (1 + \eta) \quad (20)$$

dans la condition $\varphi = 0$ pour $r = r_0$, on trouve : $\eta = O(\rho^2)$.

La correction η peut être négligée dans le calcul de λ ; puisque ρ tend plus vite vers zéro que $\log \rho$, quel que soit le nombre réel n .

Les courbes de φ (trait interrompu) et de son intégrale w (coupe méridienne du disque en état de flambage à symétrie circulaire, trait plein) en fonction de r/R , pour $s = 1, 2, 3, \dots$, présentent les allures esquissées (fig. 1).

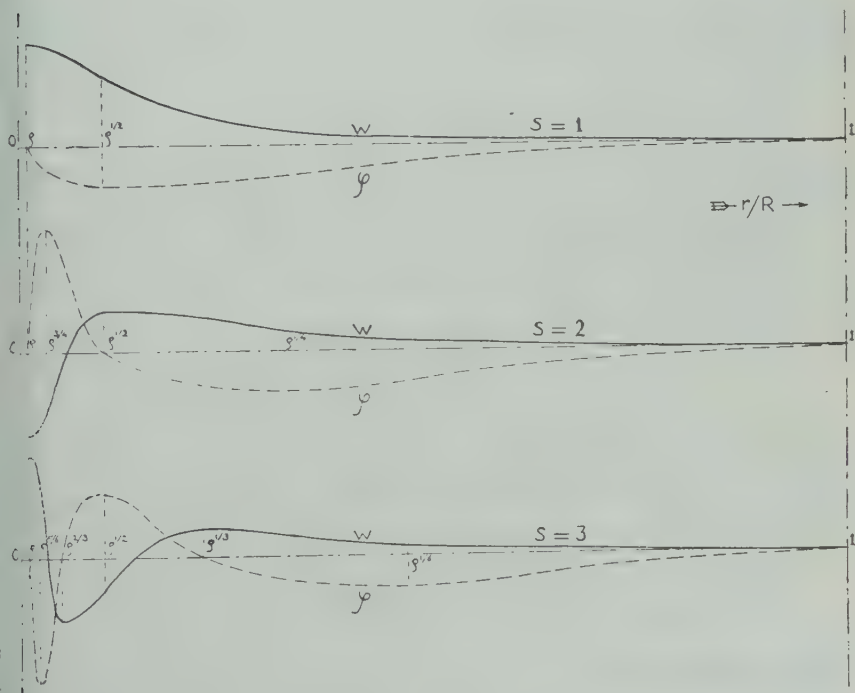


Fig. 1.

En effet, il suffit de noter que, dans l'expression (14), l'argument :

$$\sqrt{\lambda - 1} \cdot \log \frac{r_o}{r} = -s \pi + \Sigma - \sqrt{\lambda - 1} \cdot \log \frac{r}{R}$$

varie de 0 à $-\pi + \varepsilon$, lorsque r varie de r_o à R .

Les abscisses des maxima et minima de φ (points d'inflexion de w) sont données approximativement par la condition :

$$\operatorname{tg} \left[\frac{s \pi \log (r/R)}{\log \rho} \right] \cong - \frac{2 s \pi}{(r/R)^2 \log \rho} \quad (21)$$

On vérifie immédiatement que les racines r/R ne peuvent avoir de valeur finie pour ρ petit; en effet, le second nombre de (21) étant petit, on aurait :

$$\frac{s \pi \log (r/R)}{\log \rho} \cong - \frac{2 s \pi}{(r/R)^2 \log \rho} \pm q \pi \quad (q = 0, 1, 2, \dots)$$

expression dans laquelle, à cause de la présence de $\log \rho$ aussi grand que l'on veut en valeur absolue, on doit avoir $q = 0$; mais alors on vérifie que l'équation :

$$- (r/R)^2 \log (r/R) = 2$$

n'a pas de solution réelle, la valeur la plus grande prise par le premier nombre étant $1/2^e$, pour $r/R = e^{-1/2}$.

D'autre part, le second nombre de (21) ne peut être fini, sinon l'on pourrait poser $(r/R)^2 = -c/\log \rho$ c étant fini et (21) s'écrirait :

$$\operatorname{tg} \left\{ \frac{s \pi [\log c - \log (-\log \rho)]}{2 \log \rho} \right\} = \frac{2 s \pi}{c}$$

ce qui est impossible, le premier membre étant petit.

Reste l'hypothèse où le second membre de (21) est très grand; on a dans ce cas :

$$\frac{s \pi \log (r/R)}{\log \rho} \cong (2q - 1) \frac{\pi}{2}$$

d'où les solutions $r/R > \rho$:

$$r/R \cong \rho^{\frac{2q-1}{2s}} \quad (q = 1, 2, \dots, S) \quad (22)$$

Pour le premier mode ($s = 1$), on n'obtient qu'un seul extremum de φ dans le domaine $\rho < \frac{r}{R} < 1$, à l'abscisse $r/R = \rho^{1/2}$.

Pour le second mode ($s = 2$), on en obtient deux, aux abscisses $\rho^{1/4}$ et $\rho^{3/4}$, et ainsi de suite (fig. 1).

Les abscisses des extrêmes de α sont celles des zéros de ρ ; l'extrémité $r = R$ étant mise à part, on déduit de l'allure de ρ que ces abscisses sont petites. Dès lors, en annulant (14), on peut y négliger le second terme, en cosinus, et l'on a l'équation :

$$\sin [\sqrt{\lambda - 1} \log (r_o/r)] \cong 0 \quad (23)$$

c'est-à-dire $\frac{s \pi}{\log \rho} [\log \rho - \log (r/R)] = (q - 1) \pi$

q étant entier. D'où

$$(r/R) \cong \rho^{1 - \frac{q-1}{s}} \quad (q = 1, 2, \dots, s) \quad (24)$$

Ainsi pour le premier mode ($s = 1$), on trouve $r/R = \rho$; pour le second mode ($s = 2$) : $r/R = \rho$ et $r/R = \rho^{1/2}$; pour le troisième ($s = 3$) : $r/R = \rho$, $r/R = \rho^{2/3}$ et $r/R = \rho^{1/3}$, etc.

4. — APPUI A LA PÉRIPHÉRIE

Dans ce cas la condition déterminante pour λ est :

$$\varphi' + \frac{\nu}{R} \varphi = 0 \quad \text{pour } r = R$$

On obtient à partir de (14)

$$\begin{aligned} & \text{tg} (\sqrt{\lambda - 1} \log \rho) = \\ & \frac{3 - \nu - \frac{\lambda(9 + \lambda) + 3\nu\lambda}{8(3 + \lambda)} - \frac{60\lambda^2 + \nu\lambda^2(12 - \lambda)}{96(3 + \lambda)(8 + \lambda)} + \dots}{1 + \lambda + 5\nu + \frac{\lambda(9 - \lambda) + \nu\lambda(3 - \lambda)}{8(3 + \lambda)} + \frac{\lambda^2(60 - 23\lambda - \lambda^2) + 6\nu\lambda^2(2 - \lambda)}{96(3 + \lambda)(8 + \lambda)} + \dots} \quad (25) \end{aligned}$$

Une analyse semblable à la précédente montre que, λ étant proche de 1 pour les premières valeurs propres, on a, en prenant $\nu = 0.3$:

$$\text{tg} (\sqrt{\lambda - 1} \log \rho) = \sqrt{\lambda - 1} \times 0.619 \quad (26)$$

La solution (16) substituée dans (26) donne, (en tenant compte du coefficient $-0.432 s^2 \pi^2 / \log^2 \rho$ du second terme du développement en $(\lambda - 1)$ de la fonction qui multiplie $\sqrt{\lambda - 1}$ au second membre de (25), ainsi que du terme $\varepsilon^3/3 = 0.079 s^3 \pi^3 / \log^3 \rho$) :

$$\varepsilon = -\frac{0.619 s \pi}{\log \rho} \left(1 + \frac{0.619}{\log \rho} \right) + O \left(\frac{0.511 s^3 \pi^3}{\log^3 \rho} \right) \quad (27)$$

d'où

$$\sqrt{\lambda - 1} = -\frac{s \pi}{\log \rho} \left(1 + \frac{0.619}{\log \rho} + \frac{0.383}{\log^2 \rho} \right) + O \left(\frac{0.511 s^3 \pi^3}{\log^4 \rho} \right) \quad (28)$$

$$\lambda = 1 + \frac{s^2 \pi^2}{\log^2 \rho} \left(1 + \frac{1.238}{\log \rho} + \frac{1.149}{\log^2 \rho} \right) - O \left(\frac{1.022 s^4 \pi^4}{\log^5 \rho} \right) \quad (29)$$

On remarquera que pour le même mode s , la valeur (29) est plus petite que celle donnée par (19), $\log \rho$ étant négatif.

Il doit en être ainsi puisque la première correspond à un relâchement de la raideur par rapport à l'encastrement. En fait ces deux valeurs se situent de part et d'autre de $1 + \frac{s^2 \pi^2}{\log^2 \rho}$, qui, pour un mode s donné, doit par conséquent se produire pour un certain état intermédiaire de semi-encastrement à la périphérie.

A l'approximation admise précédemment les déformées de flambage restent celles de la fig. 1. Comme les déformations sont pratiquement concentrées autour de la petite région d'échauffement, il est naturel que l'influence des liaisons à la périphérie soit faible.

5. — DOMAINE DE VALIDITÉ DES SOLUTIONS LIMITES

Soit par exemple $\rho = r_0/R = 0.001$, d'où $\log \rho = -6,908$; pour l'encastrement, (19) donne :

$$\begin{aligned} \lambda &= 1 + 0.220 s^2 + O(0.00024 s^4) \\ \text{ainsi } s = 1 \text{ donne : } \lambda_1 &= 1.220 + O(0.00024) \\ s = 2 : \quad \lambda_2 &= 1.880 + O(0.0038) \\ s = 3 : \quad \lambda_3 &= 2.98 + O(0.019) \end{aligned}$$

Pour $s = 3$ un calcul direct à partir de (15), avec une première valeur approchée $\lambda_3 = 3$, a donné la valeur corrigée 2.99.

S'il s'agit d'une plaque simplement appuyée, on a, d'après (29) :

$$\lambda = 1 + 0.187 s^2 + O(0.0063 s^4)$$

tandis que
$$1 + \frac{s^2 \pi^2}{\log^2 \rho} = 1 + 0.207 s^2$$

Or on a

$$T_o = \frac{2 D \lambda}{\alpha E h r^2} = \frac{\lambda}{6\alpha (1 - \nu^2)} \left(\frac{h}{r_o} \right)^2$$

Soit une plaque circulaire encastrée en duralumin ($\alpha = 0.000024 / ^\circ\text{C}$), de deux mètres de diamètre, d'une épaisseur de $h = 0,2$ mm et chauffée au centre sur un rayon de $r_o = 1$ mm. On trouve la première température critique : 383°C . En réalité la théorie précédente ne serait valable que si la partie centrale chauffée de rayon r_o ne pouvait fléchir, et par conséquent, lorsque r_o , est sensiblement plus grand que h , que si l'épaisseur de cette partie centrale était plus forte. Il s'agit alors plutôt d'une plaque annulaire encastrée par son contour interne sur un cylindre dont l'expansion thermique peut amener le flambage de la plaque. Les solutions précédentes restent valables aussi longtemps que r_o/R est petit.

S'il en est pas ainsi les équations (15) ou (35) en λ devraient être résolues directement. Cependant, pour des valeurs raisonnablement faibles de r_o/R , on peut s'attendre à trouver dans nos solutions limites des valeurs qui permettent de calculer les premières racines λ par des approximations successives.

On se ramène ainsi au problème d'une plaque annulaire sur laquelle agit une force radiale et uniforme $p_i h$ le long du contour intérieur; on vérifie aisément qu'avec les notations précédentes on a :

$$p_i = \frac{\alpha E T_o}{2} \cdot \frac{R^2 - r_o^2}{R^2}$$

Ce problème mérite d'être repris pour lui-même d'une façon plus générale.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. TIMOSHENKO, « Theory of Elastic Stability » Mc Graw Hill, 1936, p. 367.
2. S. TIMOSHENKO, « Théorie de l'Elasticité » Trad. Béranger, 1936, p. 392.
3. Communication de l'auteur au VIII^{me} Congrès de Mécanique à Istanbul, (1952).
4. JAHNKE-EMDE « Funktionentafeln mit Formeln und Kurven » Teubner, 1938, p. 162-5, fig. 87, 88 et 90.

Radiochimie des isomères nucléaires du brome Br^{80} dans le bromoforme à l'état liquide et dans le tétrabromure de carbone à l'état solide

PAR

P. C. CAPRON et Y. OSHIMA

Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Université de Louvain.

RÉSUMÉ. By experiments on retention, which is defined as the fractions of the radioactivity resisting aqueous extraction, we find, for carbon tetrabromide CBr_4 (solid) and bromoform CHBr_3 (liquid) irradiated in paraffin at a distance of two centimeters from the source with unfiltered neutrons ;

| | $\text{R}(\text{Br}^{80} \text{ (18 min)})$ | $\text{R}(\text{Br}^{80} \text{ (4,4 hr)})$ |
|-----------------|---|---|
| CBr_4 | $0,93 \pm 0,02$ | $0,94 \pm 0,01$ |
| CHBr_3 | $0,55 \pm 0,02$ | $0,70 \pm 0,04$ |

An interpretation is suggested.

In CHBr_3 and in an electric field the bromine recoil atoms of the two isomers do not distribute in the same proportion as the capture cross sections. It seems to indicate that the charges of the recoil atoms are not the same for the two isomers. With CHBr_3 we cannot separate the two isomers in electric field, which has been done with $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. We find that the recoil bromine 4.4 hr can live very long time in the ion state in CHBr_3 solution.

INTRODUCTION

Pour compléter l'étude des isomères nucléaires du brome à la suite de la capture radiative des neutrons, nous avons voulu comparer les résultats obtenus précédemment (^{1 à 8}) avec deux nouveaux composés chimiques du brome, l'un à l'état solide (tétrabromure de carbone : CBr_4), l'autre à l'état liquide (bromoforme : CHBr_3).

Le travail expérimental a consisté dans les points suivants :

- 1) la mesure comparative des rétentions (*) des deux isomères du

(*) La rétention est définie comme le rapport du nombre d'atomes radioactifs restant dans le liquide après lavage au nombre total d'atomes radioactifs formés.

rome dans le bromoforme à l'état liquide. Ceci avait pour but de voir l'influence éventuelle du composé chimique sur les réactions secondaires qui peuvent être déclenchées à partir des atomes de recul à la suite de la capture radiative des neutrons;

2) se rendre compte de l'influence des états solide et liquide sur les différences,

3) confirmer que la séparation des atomes de recul dans un champ électrique est différente pour les deux isomères, et essayer de se rendre compte de l'influence de la nature chimique du composé organique sur cette répartition.

Dans le présent travail nous utiliserons les mêmes notations que dans celui utilisé sous la référence 8, et nous avons pris les mêmes précautions pour éliminer les causes d'erreur :

a) en provenance de la concentration du Br^{80} (18 min) sur les parois du compteur;

b) en provenance de la concentration d'un isomère sur les parois du récipient pendant l'irradiation;

c) en provenance de la transition isomérique.

RETENTIONS DANS LE TETRABROMURE DE CARBONE ET LE BROMOFORME

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

A. PRODUIT

Le bromoforme utilisé provient des établissements Roches de Paris et le tétrabromure de carbone provient de la Maison Light & Co de Londres.

Ici s'est posé le problème de la purification. Après mûre réflexion nous avons préféré ne pas essayer d'éliminer les impuretés qui se trouvaient à l'état de traces dans le produit, pour les motifs suivants :

a) On recherche avant tout la différence de rétention des deux isomères, et si une impureté se trouve dans le produit, elle doit influencer sensiblement les deux isomères pour autant que la vie moyenne des noyaux isomères soit du même ordre de grandeur pendant l'irradiation, ce qui est le cas pour une irradiation de trois heures. La vie moyenne θ est donnée par :

$$\theta = \frac{1 - e^{-\lambda T} (\lambda T + 1)}{\lambda(1 - e^{-\lambda T})}.$$

Dans un travail précédent ⁽⁸⁾ nous avons pu montrer que l'addition de brome à l'état libre, tout en bloquant les impuretés n'influencait pas les résultats dans le cas des bromures de propyl.

B. EXTRACTION

On a préféré le lavage à l'eau plutôt que le lavage au bisulfite ou au bromure de sodium, même si cela entraîne une moins bonne reproductibilité des résultats ⁽⁹⁾. En effet, on a craint que l'addition de bisulfite ou de bromure de sodium vienne influencer les réactions secondaires. Des essais ont montré qu'après trois minutes de lavage mécanique vigoureux effectué en ajoutant au liquide irradié un volume égal d'eau distillée, un second lavage est inutile.

C. IRRADIATION

L'irradiation se fait dans un cylindre de paraffine de 40 cm de diamètre et de 45 cm de hauteur. Une source de Ra-Be de 1400 mC pénètre jusqu'au centre du cylindre par une ouverture pratiquée à 20 cm de la base. Au-dessus de la source une ouverture cylindrique de 10 cm de diamètre permet d'introduire un récipient contenant le liquide à irradier. Au-dessus du liquide le récipient est également rempli de paraffine. Entre la source et le récipient il y a 2 centimètres de paraffine.

La source est portée par un parallélépipède en plexiglas de $4 \times 7 \times 2,5$ cm. Les sources cylindriques de 200 mC chacune y sont disposées verticalement. Dans les résultats obtenus on n'a pas fait de corrections pour la ponctualité de la source.

D. RADIOACTIVITÉ

Les activités sont mesurées par des compteurs de Geiger du type M 6 à liquide de Nucleonic Equipment 20th Century. Un scale de 64 est suivi d'un enregistreur mécanique L.K.B. Le temps de résolution de l'ensemble de l'appareil est de 3×10^{-4} minute.

Quant au Br(36 hr) des expériences préliminaires ont montré qu'il ne fallait pas en tenir compte, étant donné la très faible activité de cet isotope; chose bien compréhensible si l'on considère les durées d'irradiation (180 minutes) et la petite énergie des rayons bêta émis par cet isotope.

E. EXPÉRIENCES

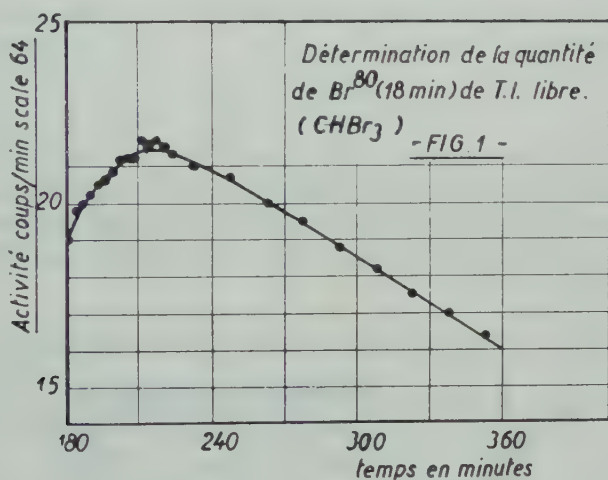
1) Détermination du pourcentage de Br (4,4 hr) non en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. du fait du lavage

a — Généralités

Il est nécessaire de connaître le pourcentage de Br (4,4 hr) qui n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T. I. pour pouvoir effectuer les corrections sur la radioactivité dans le liquide lavé.

b — Calcul

Si à la 172^{me} minute après la fin d'une irradiation de 180 minutes on effectue un lavage et mesure le liquide lavé, l'activité de ce dernier ne décroît pas exponentiellement, mais passe par un maximum



ainsi que le montre la figure 1. Cela provient de ce qu'une partie du Br (4,4 hr) n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. éliminé par le lavage. Par extrapolation des activités mesurées entre les minutes 255 et 360, moment où l'équilibre est établi, on peut calculer le nombre de désintégrations N_1 qui se seraient produites si l'équilibre avait été réalisé dès le début :

$$N_1 = (x + y) \int_{t_1=180}^{t_2=255} e^{-\lambda_1 t} dt$$

Expérimentalement on trouve un nombre de désintégrations N_2 plus petit que N_1 ; cette valeur N_2 est donnée par la formule :

$$N_2 = x \int_{180}^{255} e^{-\lambda_1 t} dt + y \int_{180}^{255} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) dt.$$

où x est la quantité de Br (4,4 hr) à l'état lié et en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. tandis que y est la quantité de Br (4,4 hr) à l'état lié qui n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. par le fait du lavage.

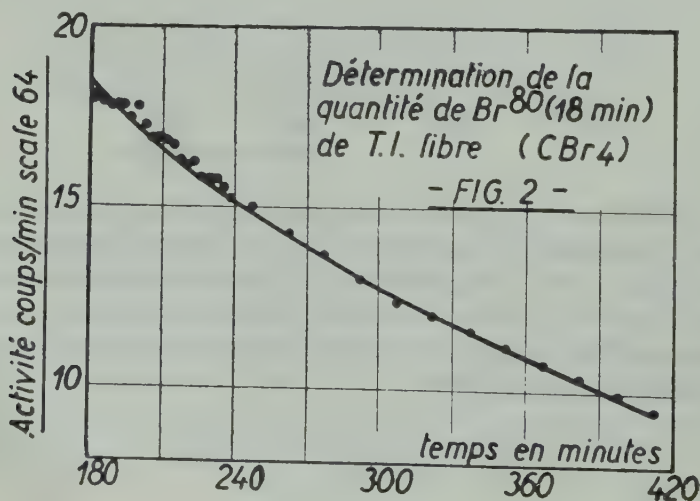
La différence entre N_1 et N_2 permet de déterminer le pourcentage de Br (4,4 hr) à l'état lié qui, par le fait du lavage, n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T.I.

$$N_1 - N_2 = y \int_{180}^{255} e^{-\lambda_2 t} dt,$$

d'où l'on peut tirer la valeur :

$$y = \frac{-\lambda_2(N_1 - N_2)}{e^{-\lambda_2 t_2} - e^{-\lambda_2 t_1}}$$

La valeur y rapportée à l'activité du Br (4,4 hr) supposé à l'équilibre avec son Br (18 min) de T.I. à la minute 172 donne le pourcentage de Br (4,4 hr) à l'état lié qui n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) dans le liquide lavé.



c — Données expérimentales

L'application des formules aux données expérimentales a donné pour la moyenne de trois expériences.

Bromoforme
 $N_2 = 1868$
 $N_1 = 2043$
 $p_{172} = 26,04$
 $N_1 - N_2 = 175$
 $\gamma = 9,41$

Le pourcentage de Br (4,4 hr) qui n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. est donc

$$9,41 / 26,04 = 0,3613 \%$$

Fig. 1

Tétrabromure de carbone
 $N_2 = 1229,7$
 $N_1 = 1229,7$

Le pourcentage de Br (4,4 hr) qui n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de T.I. est donc nul.

Fig. 2

2) Détermination des rapports d'activité à l'origine et des rétentions des deux isomères

a — Généralités

Après 180 minutes d'irradiation et lavage, on mesure l'activité du liquide non lavé et du liquide lavé. Les lectures sont faites toutes les trois minutes à partir de la douzième jusqu'à la soixantième après la fin de l'irradiation, et prolongées toutes les quinze minutes jusqu'à la 360^e.

b — Calculs

Le calcul des activités à l'origine a été fait suivant la méthode intégrale.

Activité du Br (4,4 hr) au temps zéro après l'irradiation : C_{20}

La quantité C_{20} attribuable au Br (4,4 hr) est obtenue par application de la formule (*)

$$C_{20} = \lambda_1 \frac{P_{t_1} - P_{t_2}}{e^{-\lambda_1 t_2} - e^{-\lambda_1 t_1}},$$

où la différence $P_{t_1} - P_{t_2}$ est l'activité expérimentale mesurée entre les temps $t_1 = 360$ minutes et $t_2 = 180$ minutes.

(*) Voir détails des calculs dans le travail (8).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CBr₄. Expériences à 2 cm

| Sans Cadmium | | | | Avec Cadmium | | | |
|--|-----------------|--------------|--|---|-----------------|--------------|--|
| Liquide non lavé | | Liquide lavé | | Liquide non lavé | | Liquide lavé | |
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | |
| 250,3 | 29,8 | 8,76 | | 243,3 | 29,7 | 8,20 | |
| 225,1 | 29,5 | 8,37 | | 241,5 | 28,3 | 8,52 | |
| 239,6 | 32,0 | 8,45 | | 237,0 | 28,6 | 8,28 | |
| 238,3 | 30,3 | 8,21 | | 233,0 | 27,4 | 8,50 | |
| 248,6 | 29,0 | 8,21 | | 228,6 | 28,1 | 8,14 | |
| 270,2 | 28,5 | 8,42 | | 227,9 | 26,4 | 8,63 | |
| 247,4 | 27,6 | 8,16 | | 220,9 | 26,8 | 8,24 | |
| 261,4 | 29,9 | 8,37 | | 219,3 | 26,6 | 8,24 | |
| 247,6 | 29,6 | 8,37 | | 231,4 | 27,7 | 8,34 | |
| ±4,6 | ±0,4 | ±0,06 | | ±2,9 | ±0,4 | ±0,06 | |
| $(C_{10})_{AV} = 247,6 \pm 4,6$ $(C_{20})_{AV} = 29,6 \pm 0,4$ $R_M = 8,37 \pm 0,06$ Rét. Br (18 min.) : 0,935 ± 0,023 | | | | $(C_{10})_{AV} = 231,4 \pm 2,9$ $(C_{20})_{AV} = 27,7 \pm 0,4$ $R_M = 8,34 \pm 0,06$ Rét. Br (4,4 hr) : 0,938 ± 0,012 | | | |
| | | | | $(C_{10})_{AV} = 44,0 \pm 1,1$ $(C_{20})_{AV} = 5,6 \pm 0,1$ $R_M = 7,80 \pm 0,05$ Rét. Br (18 min) : 0,919 ± 0,038 | | | |
| | | | | $(C_{10})_{AV} = 40,4 \pm 1,2$ $(C_{20})_{AV} = 5,2 \pm 0,1$ $R_M = 7,69 \pm 0,09$ Rét. Br (4,4 hr) : 0,931 ± 0,029 | | | |

| Liquide non lavé | | | | Liquide lavé | | | |
|--|-----------------|----------------|--|--|-----------------|----------------|--|
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | |
| 345,9 | 43,0 | 8,04 | | 178,5 | 27,8 | 6,42 | |
| 366,4 | 48,6 | 7,54 | | 203,8 | 34,0 | 5,99 | |
| 443,6 | 56,4 | 7,86 | | 181,9 | 28,8 | 6,32 | |
| 340,1 | 47,9 | 7,10 | | 192,6 | 33,0 | 5,83 | |
| 369,1 | 48,5 | 7,62 | | 213,5 | 36,6 | 5,83 | |
| 414,0 | 52,4 | 7,90 | | 234,3 | 41,5 | 5,51 | |
| 385,1 | 51,1 | 7,53 | | 169,9 | 30,0 | 5,66 | |
| 397,0 | 56,9 | 6,97 | | 211,6 | 35,7 | 5,92 | |
| 326,7 | 42,5 | 7,68 | | 218,9 | 36,5 | 5,99 | |
| 379,5 | 58,4 | 6,50 | | 255,8 | 41,9 | 6,10 | |
| | | | | 179,3 | 29,8 | 6,03 | |
| | | | | 223,8 | 40,0 | 5,59 | |
| | | | | 218,1 | 36,6 | 5,95 | |
| | | | | 223,8 | 40,9 | 5,47 | |
| 376,7 ± 10,4 | 50,6 ± 1,7 | 7,47 ± 0,11 | | 207,5 ± 6,3 | 35,2 ± 1,4 | 5,90 ± 0,07 | |
| (C ₁₀) _{AV} = 376,7 ± 10,4 (C ₂₀) _{AV} = 50,6 ± 1,7 R _M = 7,47 ± 0,11 Rét. Br (18 min.) : 0,55 ± 0,02 | | | | (C ₁₀) _{AV} = 207,5 ± 6,3 (C ₂₀) _{AV} = 35,2 ± 1,4 R _M = 5,90 ± 0,07 Rét. Br (4,4 hr) : 0,70 ± 0,04 | | | |
| Liquide non lavé | | | | Liquide lavé | | | |
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | |
| 271,8 | 38,4 | 7,10 | | 163,1 | 32,2 | 5,06 | |
| 326,9 | 44,6 | 7,30 | | 184,7 | 36,8 | 5,15 | |
| 324,3 | 45,6 | 7,11 | | 151,0 | 26,9 | 5,62 | |
| 400,4 | 52,8 | 7,58 | | 160,1 | 30,3 | 5,28 | |
| 267,4 | 38,2 | 7,00 | | 169,8 | 32,3 | 5,26 | |
| 357,3 | 47,1 | 7,60 | | 199,0 | 37,7 | 5,28 | |
| 397,9 | 53,7 | 7,40 | | 179,6 | 31,0 | 5,79 | |
| 285,5 | 39,3 | 7,26 | | 179,4 | 31,8 | 5,64 | |
| 309,0 | 44,7 | 6,90 | | 213,2 | 37,3 | 5,71 | |
| 372,4 | 47,2 | 7,90 | | 155,4 | 35,1 | 4,42 | |
| 421,1 | 53,1 | 7,90 | | | | | |
| 339,4 ± 4,6 | 45,9 ± 1,6 | 7,35 ± 0,10 | | 176,0 ± 6,0 | 33,1 ± 1,1 | 5,32 ± 0,12 | |
| (C ₁₀) _{AV} = 339,4 ± 4,6 (C ₂₀) _{AV} = 45,9 ± 1,6 R _M = 7,35 ± 0,10 Rét. Br (18 min.) : 0,52 ± 0,02 | | | | (C ₁₀) _{AV} = 176,0 ± 6,0 (C ₂₀) _{AV} = 33,1 ± 1,1 R _M = 5,32 ± 0,12 Rét. Br (4,4 hr) : 0,72 ± 0,04 | | | |

Expériences à 4 cm.

| Sans Cadmium | | | | Avec Cadmium | | | | | | | |
|---|-----------------|---------|---|-----------------|------------------|---|-----------------|--------------|---|------|-------|
| Liquide non lavé | | | Liquide lavé | | Liquide non lavé | | | Liquide lavé | | | |
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | | | |
| 189,9 | 25,7 | 7,38 | 126,3 | 22,5 | 5,61 | 68,7 | 10,1 | 6,83 | 48,2 | 7,6 | 6,34 |
| 251,6 | 34,0 | 7,40 | 109,4 | 16,9 | 6,48 | 98,1 | 13,0 | 7,56 | 45,4 | 7,4 | 6,15 |
| 302,3 | 40,5 | 7,64 | 134,3 | 22,7 | 5,92 | 110,9 | 15,8 | 7,03 | 40,5 | 6,5 | 6,20 |
| 218,6 | 28,7 | 7,62 | 157,1 | 27,7 | 5,68 | 79,4 | 13,0 | 7,03 | 51,8 | 9,7 | 5,34 |
| 215,7 | 26,4 | 8,17 | 122,7 | 19,0 | 6,45 | 72,1 | 11,3 | 7,00 | 48,2 | 8,3 | 5,78 |
| 251,6 | 33,3 | 7,50 | 111,7 | 17,6 | 6,34 | 90,4 | 10,3 | 6,94 | 43,4 | 7,8 | 5,55 |
| 323,3 | 45,8 | 7,10 | 103,0 | 22,7 | 5,86 | 82,2 | 13,3 | 6,18 | 44,1 | 7,0 | 6,28 |
| 222,9 | 29,8 | 7,50 | 120,3 | 21,1 | 5,70 | 110,8 | 16,7 | 6,64 | 39,9 | 6,1 | 6,54 |
| 231,6 | 27,5 | 8,40 | 109,7 | 18,7 | 5,86 | 80,7 | 11,5 | 7,04 | 49,3 | 9,4 | 5,23 |
| 249,1 | 34,1 | 7,32 | 137,0 | 23,0 | 5,96 | 74,4 | 10,1 | 7,95 | 64,5 | 12,6 | 5,12 |
| 327,1 | 44,0 | 7,44 | 171,7 | 31,2 | 5,50 | | | | | | |
| 230,4 | 30,4 | 7,58 | | | | | | | | | |
| 251,2 | 33,3 | 7,59 | 130,3 | 22,1 | 5,94 | 86,8 | 12,3 | 6,96 | 47,5 | 8,2 | 5,85 |
| ±12,2 | ±1,8 | ±0,10 | ±5,7 | ±1,2 | ±0,10 | ±4,6 | ±0,7 | ±0,11 | ±1,5 | ±0,6 | ±0,15 |
| (C ₁₀) _{AV} = 251,2 ± 12,2 (C ₂₀) _{AV} = 33,3 ± 1,8 R _M = 7,59 ± 0,10 Rét. Br (18 min.) : | | | (C ₁₀) _{AV} = 130,3 ± 5,7 (C ₂₀) _{AV} = 22,1 ± 1,2 R _M = 5,94 ± 0,10 Rét. Br (4,4 hr) : | | | (C ₁₀) _{AV} = 86,8 ± 4,6 (C ₂₀) _{AV} = 12,3 ± 0,7 R _M = 6,96 ± 0,11 Rét. Br (18 min.) : | | | (C ₁₀) _{AV} = 47,5 ± 1,5 (C ₂₀) _{AV} = 8,2 ± 0,6 R _M = 5,85 ± 0,15 Rét. Br (4,4 hr) : | | |

| Sans Cadmium | | | | | Avec Cadmium | | | | | | |
|---|-----------------|---------|---|-----------------|------------------|--|-----------------|--------------|--|-----------------|---------|
| Liquide non lavé | | | Liquide lavé | | Liquide non lavé | | | Liquide lavé | | | |
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport |
| 147,8 | 19,0 | 7,79 | 89,5 | 16,2 | 5,52 | 50,1 | 6,7 | 7,47 | 26,5 | 4,2 | 6,25 |
| 136,7 | 17,6 | 7,75 | 118,1 | 20,3 | 5,82 | 44,2 | 6,2 | 7,08 | 23,9 | 3,9 | 6,16 |
| 114,2 | 15,5 | 7,39 | 65,7 | 9,9 | 6,66 | 61,9 | 8,6 | 7,21 | 29,3 | 5,1 | 5,71 |
| 140,9 | 19,5 | 7,21 | 63,2 | 9,0 | 6,99 | 46,2 | 6,4 | 7,24 | 33,7 | 5,8 | 5,78 |
| 132,7 | 15,6 | 7,13 | 81,1 | 16,7 | 4,85 | 43,6 | 5,9 | 7,39 | 26,1 | 4,6 | 5,68 |
| 153,2 | 20,3 | 7,55 | 82,1 | 13,6 | 6,04 | 54,2 | 7,6 | 7,17 | 23,1 | 4,2 | 5,55 |
| 146,3 | 19,0 | 7,70 | 83,8 | 12,4 | 6,73 | 68,0 | 9,0 | 7,53 | 29,2 | 5,1 | 5,67 |
| 141,2 | 18,5 | 7,64 | 83,0 | 16,6 | 5,00 | 48,0 | 6,4 | 7,48 | 33,4 | 6,1 | 5,47 |
| 151,4 | 20,9 | 7,24 | 83,8 | 11,5 | 7,26 | 43,4 | 5,9 | 7,37 | 25,7 | 4,6 | 5,62 |
| 195,2 | 25,3 | 7,71 | 77,0 | 10,6 | 7,30 | 64,4 | 8,7 | 7,43 | 22,7 | 4,2 | 5,40 |
| 145,2 | 18,9 | 7,69 | 89,9 | 15,5 | 5,78 | | | | | | |
| 142,6 | 17,4 | 8,20 | 111,1 | 19,1 | 5,82 | | | | | | |
| 145,6 | 19,2 | 7,58 | 85,7 | 14,5 | 6,15 | 52,4 | 7,1 | 7,34 | 27,4 | 4,8 | 5,73 |
| ± 5,2 | ± 0,6 | ± 0,08 | ± 4,4 | ± 1,0 | ± 0,23 | ± 2,8 | ± 0,3 | ± 0,05 | ± 1,2 | ± 0,2 | ± 0,08 |
| (C ₁₀) _{AV} = 145,6 ± 5,2 (C ₂₀) _{AV} = 19,2 ± 0,6 R _M = 7,58 ± 0,08 Rét. Br (18 min.) : 0,59 ± 0,04 | | | (C ₁₀) _{AV} = 85,7 ± 4,4 (C ₂₀) _{AV} = 14,5 ± 1,0 R _M = 6,15 ± 0,23 Rét. Br (4,4 hr) : 0,75 ± 0,06 | | | (C ₁₀) _{AV} = 52,4 ± 2,8 (C ₂₀) _{AV} = 7,1 ± 0,3 R _M = 7,34 ± 0,05 Rét. Bfr (18 min.) : 0,52 ± 0,04 | | | (C ₁₀) _{AV} = 27,4 ± 1,2 (C ₂₀) _{AV} = 4,8 ± 0,2 R _M = 5,73 ± 0,08 Rét. Br (4,4 hr) : 0,67 ± 0,04 | | |

Expériences à 8 cm

| Sans Cadmium | | | | Avec Cadmium | | | |
|---|-----------------|--------------|--|------------------|---------|--|-----------------|
| Liquide non lavé | | Liquide lavé | | Liquide non lavé | | Liquide lavé | |
| C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ | Rapport | C ₁₀ | C ₂₀ |
| 92,9 | 11,4 | 8,12 | 52,5 | 9,1 | 5,79 | 27,0 | 3,4 |
| 82,5 | 10,3 | 8,04 | 62,1 | 10,8 | 5,75 | 29,7 | 4,0 |
| 132,1 | 17,0 | 7,77 | 51,0 | 7,9 | 6,44 | 27,6 | 3,7 |
| 98,8 | 11,5 | 8,61 | 44,9 | 7,1 | 6,28 | 41,6 | 5,7 |
| 88,8 | 10,6 | 8,35 | 56,8 | 9,2 | 6,15 | 41,8 | 5,1 |
| 97,1 | 12,6 | 7,69 | 68,0 | 11,6 | 5,88 | 30,2 | 4,1 |
| 128,5 | 16,5 | 7,77 | 45,5 | 7,2 | 6,30 | 28,0 | 3,7 |
| 96,9 | 11,5 | 8,42 | 66,8 | 10,7 | 6,22 | 30,3 | 3,9 |
| 86,5 | 10,8 | 8,04 | 81,2 | 13,8 | 5,90 | 30,1 | 4,3 |
| | | | 93,5 | 15,3 | 6,12 | 30,6 | 3,8 |
| 100,5 | 12,5 | 8,09 | 62,2 | 10,3 | 6,08 | 31,7 | 4,1 |
| ±5,6 | ±0,8 | ±0,10 | ±4,7 | ±0,8 | ±0,07 | ±1,6 | ±0,2 |
| $(C_{10})_{AV} = 100,5 \pm 5,6$ $(C_{20})_{AV} = 12,5 \pm 0,8$ $R_M = 8,09 \pm 0,10$ Rét. Br (18 min) : 0,62 ± 0,06 | | | $(C_{20})_{AV} = 62,2 \pm 4,7$ $(C_{30})_{AV} = 10,3 \pm 0,8$ $R_M = 6,08 \pm 0,07$ Rét. Br (4,4 hr) : 0,82 ± 0,08 | | | $(C_{10})_{AV} = 31,7 \pm 1,6$ $(C_{20})_{AV} = 4,1 \pm 0,2$ $R_M = 7,64 \pm 0,11$ Rét. Br (18 min) 0,61 ± 0,04 | |
| | | | | | | $(C_{10})_{AV} = 19,2 \pm 0,7$ $(C_{20})_{AV} = 3,1 \pm 0,04$ $R_M = 6,16 \pm 0,12$ Rét. Br (4,4 hr) : 0,75 ± 0,04 | |
| | | | | | | 19,2 ±0,7 | |
| | | | | | | 7,64 ±0,11 | |
| | | | | | | 3,0 3,4 3,0 2,7 2,6 3,7 3,1 3,1 2,9 3,8 | |
| | | | | | | 19,9 19,4 19,3 16,5 15,2 23,3 18,2 19,6 19,4 21,0 | |
| | | | | | | 7,81 7,43 7,52 7,34 8,25 7,41 7,56 7,84 7,10 8,11 | |
| | | | | | | 6,55 5,78 6,46 6,05 5,92 6,27 5,91 6,40 6,79 5,49 | |
| | | | | | | 6,16 ±0,12 | |

Bromoforme

| | 2 centimètres | | 4 centimètres | | 6 centimètres | | 8 centimètres | |
|-----------------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | Sans Cd | Avec Cd | Sans Cd | Avec Cd | Sans Cd | Avec Cd | Sans Cd | Avec Cd |
| R_M : liquide lavé | 5,90 ± 0,07 | 5,32 ± 0,12 | 5,94 ± 0,10 | 5,85 ± 0,15 | 6,15 ± 0,23 | 5,73 ± 0,08 | 6,08 ± 0,07 | 6,16 ± 0,12 |
| R_M : liquide non lavé | 7,47 ± 0,11 | 7,35 ± 0,10 | 7,59 ± 0,10 | 6,96 ± 0,11 | 7,58 ± 0,08 | 7,34 ± 0,05 | 8,09 ± 0,10 | 7,64 ± 0,11 |
| R_M | 0,79 ± 0,01 | 0,72 ± 0,02 | 0,78 ± 0,02 | 0,84 ± 0,02 | 0,81 ± 0,03 | 0,78 ± 0,01 | 0,75 ± 0,01 | 0,80 ± 0,02 |
| R_{AV} : liquide lavé | 5,89 ± 0,29 | 5,32 ± 0,25 | 5,90 ± 0,41 | 5,79 ± 0,46 | 5,91 ± 0,51 | 5,71 ± 0,34 | 6,04 ± 0,65 | 6,19 ± 0,24 |
| R_{AV} : liquide non lavé | 7,44 ± 0,32 | 7,39 ± 0,28 | 7,54 ± 0,55 | 7,06 ± 0,55 | 7,58 ± 0,36 | 7,38 ± 0,50 | 8,04 ± 0,68 | 7,73 ± 0,31 |
| R_{AV} | 0,79 ± 0,05 | 0,72 ± 0,04 | 0,78 ± 0,08 | 0,82 ± 0,09 | 0,78 ± 0,08 | 0,77 ± 0,07 | 0,75 ± 0,10 | 0,80 ± 0,04 |
| Rétention Br (18 min) | 0,55 ± 0,02 | 0,52 ± 0,02 | 0,52 ± 0,03 | 0,55 ± 0,03 | 0,59 ± 0,04 | 0,52 ± 0,04 | 0,62 ± 0,02 | 0,61 ± 0,04 |
| Rétention Br (4,4 hr) | 0,70 ± 0,04 | 0,72 ± 0,04 | 0,66 ± 0,05 | 0,66 ± 0,06 | 0,75 ± 0,06 | 0,67 ± 0,04 | 0,82 ± 0,08 | 0,75 ± 0,04 |

L'activité C_{20} est $\frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} = 1,073$ fois la quantité réelle de Br (4,4 hr) aussi bien dans le liquide non lavé que dans le liquide lavé.

Activité du Br (18 min) formé directement au temps zéro après l'irradiation : C_{10}

Entre les minutes $t_4 = 15$ et $t_3 = 120$, les deux isomères sont présents, et il faut soustraire de l'activité totale celle qui correspond au Br (4,4 hr), en tenant compte de ce qu'une partie de celui-ci n'est pas en équilibre avec son Br (18 min) de transition isomérique.

L'activité restante $Q_{t_3} - Q_{t_4}$ nous donne l'activité initiale du Br (18 min) formé directement par la formule :

$$C_{10} = \lambda_2 \frac{Q_{t_3} - Q_{t_4}}{e^{-\lambda_2 t_4} - e^{-\lambda_2 t_3}}$$

DISCUSSION

I) Le rapport des activités R_M avec et sans cadmium est différent pour le CHBr_3 , bien que le résultat soit moins précis que dans le travail précédent (5), où les expériences avaient été menées dans des conditions de géométrie plus rigoureuses. Elles étaient menées avec des échantillons très minces de CBr_4 , tandis qu'ici l'échantillon liquide a plus d'un demi centimètre d'épaisseur. Dans le travail antérieur, un nombre d'expériences suffisant avait été fait pour diminuer l'erreur probable.

II) A une distance donnée de la source, la rétention des deux isomères est différente pour le bromoforme. Ici encore, la rétention est plus grande pour le Br (4,4 hr) que pour le Br (18 min), ainsi qu'il a été constaté avec les autres produits : $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ (1), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (4,6), et les bromures de propyl (8).

A l'état solide, avec CBr_4 , on ne trouve pas de différence dans la rétention des deux isomères. Ce résultat est en accord avec Goldhaber, Chiang et Willard (10), et les résultats de Rowland et Libby (11).

Le fait de ne pas trouver de différence dans la rétention des deux isomères à l'état solide peut sans doute trouver un début d'explication dans l'interprétation donnée par P. Jordan (12) : Quand le parcours moyen de l'atome de recul est plus petit que la dimension des grains, on ne peut pas extraire tous les atomes de brome libre, mais seulement

eux qui sont à la surface, de sorte que la différence dans les énergies de recul peut ne pas se marquer.

III) Alors qu'avec le rhodium et le CBr_4 en phase solide ⁽⁵⁾ et le $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ en phase liquide ⁽⁶⁾, on avait trouvé des différences dans les apports d'activité en fonction de la distance dans la paraffine, dans nos expériences actuelles avec le CHBr_3 , cet effet est beaucoup moins net. Ce n'est d'ailleurs pas la seule différence que l'on trouvera entre le CHBr_3 et le $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, ainsi que nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

II. ETUDE DE LA CHARGE DES ATOMES DE RECU DANS UN CHAMP ELECTRIQUE

Si par la réaction nucléaire (n, γ) les atomes de brome se dissocient de leur molécule sous forme d'ions, ils doivent être recueillis par des plaques soumises à un champ électrique et plongeant dans le liquide. Si l'action du champ électrique a pour effet de déposer les deux isomères du brome dans un rapport qui n'est pas égal à celui de leur section efficace de capture, cela signifiera que les deux isomères n'ont pas la même charge électrique lors de leur naissance. Encore faut-il être certain qu'aucun effet secondaire n'intervient.

I. DONNÉES EXPÉRIMENTALES

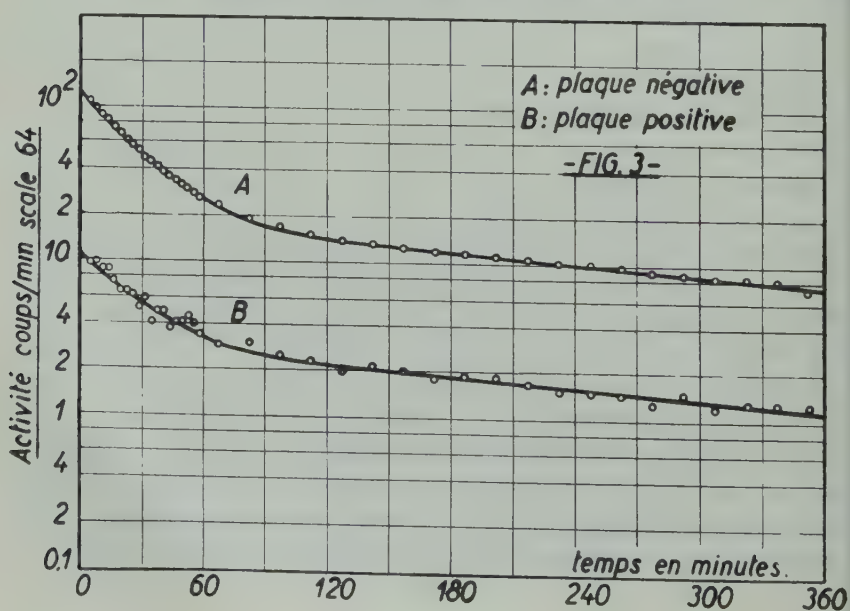
a) Atomes de recul primaires

On irradie 100 cc de bromoforme CHBr_3 pendant 180 minutes, et on met pendant l'irradiation deux plaques d'or de $3 \times 3 \times 0,02$ centimètres dans le bromoforme. Ces plaques d'or sont à 0,5 cm de distance l'une de l'autre et on leur applique une différence de potentiel de 200 volts. Le champ est donc 400 volts/cm. La plaque négative est toujours au-dessus et la plaque positive en-dessous.

Si l'on applique une différence de potentiel aux plaques, tous les ions qui sont formés pendant l'irradiation seront soumis à l'action du champ électrique et certains viendront neutraliser leur charge et resteront sur les plaques. Voici les résultats de ces expériences.

| | Anode | | | Cathode | | |
|---------|---------------------------------------|-----------------|------|-----------------|-----------------|------|
| | C ₁₀ | C ₂₀ | R | C ₁₀ | C ₂₀ | R |
| | 7,04 | 2,36 | 2,98 | 158,25 | 25,80 | 6,13 |
| | 14,29 | 4,65 | 3,07 | 123,57 | 25,99 | 4,75 |
| | 14,26 | 6,78 | 2,10 | 52,34 | 7,89 | 6,63 |
| | 9,35 | 3,17 | 2,95 | 102,52 | 19,12 | 5,36 |
| | 5,18 | 3,41 | 1,52 | 85,05 | 18,82 | 4,52 |
| | 8,42 | 2,93 | 2,87 | 37,86 | 6,34 | 5,97 |
| | | | | 112,72 | 20,77 | 5,43 |
| | | | | 66,21 | 11,67 | 5,67 |
| moyenne | 9,76 | 3,88 | 2,58 | 92,31 | 17,05 | 5,56 |
| | $R_{\text{anode}} = 2,58 \pm 0,234$ | | | | | |
| | $R_{\text{cathode}} = 5,56 \pm 0,232$ | | | | | |

Les activités recueillies sur la cathode sont plus grandes que sur l'anode. Cela signifie qu'au total les ions sont plus positifs. Dans un travail précédent (3), on a fait les mêmes expériences dans un champ électrique avec le C_6H_5Br , et on a montré que contrairement à ce qui se passe avec le $CHBr_3$, il y a plus d'activité sur l'anode que



sur la cathode. En recommençant l'expérience avec 100 cc de C_6H_5Br et dans les mêmes conditions qu'auparavant nous avons obtenu le même résultat que dans le travail précédent. L'atome de recul Br^{80} (4,4 hr) subit donc dans le $CHBr_3$ et le C_6H_5Br des réactions secondaires différentes, qui en font surtout dans un cas des ions positifs et dans l'autre cas des ions négatifs. Ce fait mériterait certainement plus ample attention.

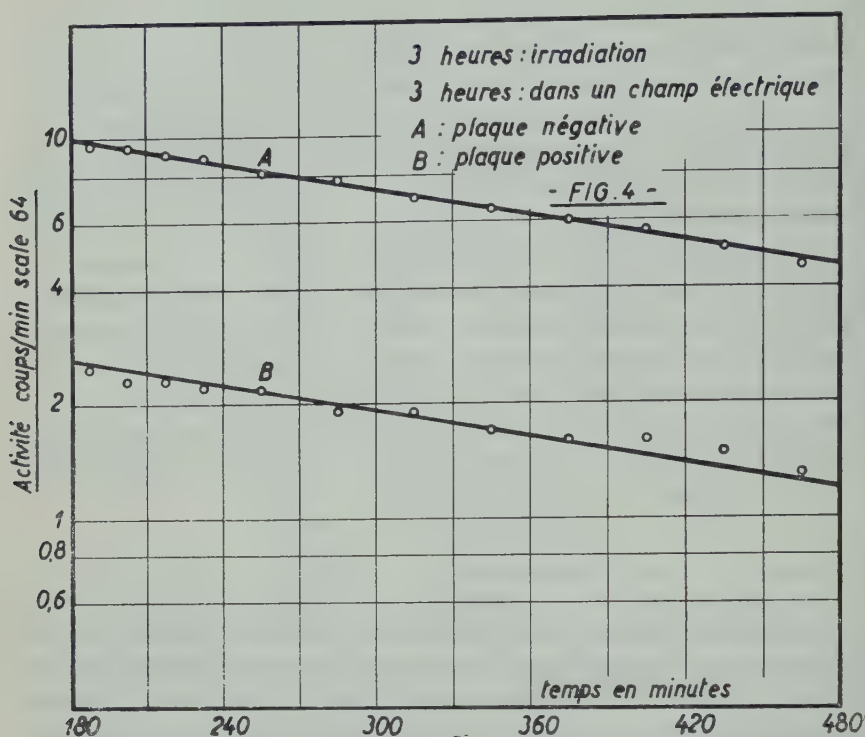
Ces résultats nous montrent clairement que les deux isomères du brome sont chargés et qu'ils ne sont pas recueillis sur les électrodes dans le rapport de leur formation. Dans ce cas on devrait trouver un rapport de 7 environ pour une irradiation de 3 heures. Une objection cependant pourrait être faite à ce raisonnement. En effet, si on pouvait montrer que le Br (18 min) de T.I. ne reste pas à la surface de l'électrode, ce qui ne semble pas être le cas, on devrait s'attendre à voir le rapport des activités modifié.

b) Atomes de recul d'isomérisation

Si après une irradiation de trois heures, on place des plaques d'or avec champ électrique dans le liquide, après trois heures le Br^{80} (18 min) formé directement est mort. Le Br^{80} (4,4 hr) que l'on récolte sur les plaques est du Br (4,4 hr) existant dans le liquide. Précédemment avec du $C_2H_4Br_2$ et du C_6H_5Br on avait recueilli sur les plaques, le Br (18 min) de T.I. provenant de ce Br (4,4 hr) existant dans le liquide. Avec le bromoforme nous n'avons recueilli sur les électrodes que du Br (4,4 hr).

| Temps en min après l'irradiation | A (—) cathode | B (+) anode | Temps en min après l'irradiation | A (—) cathode | B (+) anode |
|--|------------------|----------------|--|------------------|----------------|
| 195 | 9,5 | 2,5 | 330 | 6,9 | 1,9 |
| 210 | 9,4 | 2,3 | 360 | 6,4 | 1,7 |
| 225 | 9,1 | 2,3 | 390 | 6,0 | 1,6 |
| 240 | 8,9 | 2,2 | 420 | 5,6 | 1,6 |
| 270 | 8,0 | 2,2 | 450 | 5,0 | 1,5 |
| 300 | 7,7 | 1,9 | 480 | 4,5 | 1,3 |

Ce résultat est montré dans la figure 4. Elle indique clairement qu'il n'y a pas d'activité du Br^{80} (18 min) sur les deux plaques.



Dans un autre type d'expérience, après trois heures d'irradiation on laisse reposer le liquide pendant trois heures. On y introduit ensuite des plaques d'or avec le champ électrique de 400 volts /cm pendant une heure. Dans cette expérience, on n'a pas eu d'activité du Br (4,4 hr) sur l'anode, mais seulement sur la cathode. Le Br (18 min) de T. I. n'apparaît pas.

| Temps en min après l'irradiation | cathode | Temps en min après l'irradiation | cathode |
|--|---------|--|---------|
| 255 | 7,5 | 360 | 5,1 |
| 270 | 6,6 | 390 | 4,7 |
| 285 | 6,6 | 420 | 4,2 |
| 300 | 6,0 | 450 | 4,0 |
| 330 | 5,7 | 480 | 3,6 |

Ces expériences semblent indiquer que les ions positifs du Br (4,4 hr) peuvent vivre longtemps dans le liquide comme le CHBr_3 ainsi que dans le $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$.

CONCLUSION

Nos expériences montrent que dans la phase liquide la rétention des deux isomères du brome est différente, et que les atomes des deux isomères de brome qui se dissocient de leur molécule par la réaction nucléaire (n, γ) ont de charges différentes.

a) Pour expliquer la différence de rétention de deux isomères en phase liquide, nous avons considéré que les rétentions dépendent uniquement de l'énergie de recul, et nous avons fait les calculs en partant de l'hypothèse de Libby (¹³). Nos résultats montrent que la rétention ne dépend pas uniquement de l'énergie de recul, parce que des énergies de recul différentes donnent une rétention identique. D'autre part, pour les deux produits C_6H_5Br et $CHBr_3$ la probabilité de collision Br-Br est plus petite dans le premier cas que dans le second. Selon le calcul la rétention devrait être plus basse pour C_6H_5Br que pour $CHBr_3$, ce qui n'est pas d'accord avec nos résultats expérimentaux (⁷). Cela signifie que nous ne pouvons pas expliquer le phénomène de rétention par un mécanisme de simple collision du type « bille de billard ».

b) Le fait que les atomes de recul du brome apparaissent comme nous a été montré précédemment par nous (³), et par Wexler et Davies (⁹). Nos expériences semblent indiquer que les atomes de recul des deux isomères se trouvent dans des états électriques différents. Nous n'avons expérimenté que sur des liquides, étant donné que sur les gaz à faible pression l'activité recueillie est trop petite. De ce fait nos conclusions ne sont basées que sur des phénomènes indirects. Les résultats de nos expériences montrent que sous l'action d'un champ électrique le Br^{80} (18 min) et Br^{80} (4,4 hr) formés par la capture de neutrons ne sont pas recueillis dans la proportion de leur formation; c'est-à-dire qu'il y a une différence de charges entre Br^{80} (18 min) et Br^{80} (4,4 hr).

Dans le cas de la transition isomérique du Br^{80} (4,4 hr) à Br^{80} (18 min), ce phénomène a été bien étudié théoriquement et expérimentalement. La charge calculée par Cooper est $+ 4,7e$ (¹⁴). La valeur observée par expérience (¹⁵) est $+ 10e$, ce qui est deux fois plus que la valeur calculée.

L'interprétation que nous donnons donc de la différence des rétentions des deux isomères est la suivante. Il semble établi que les rayons gamma de capture sont émis en cascade. Pour un atome assez lourd, comme le brome, les niveaux de capture du noyau complexe sont

proches. C'est pourquoi la cascade peut être amorcée pour un rayonnement de relativement petite énergie. Si le premier gamma de la cascade n'est pas très puissant et soumis à la conversion interne, on peut voir les bromes ionisés plusieurs fois par l'effet Auger, et la molécule brisée par répulsion comme dans le cas de la transition isomérique. La conversion interne des rayons gamma de capture a été mise en évidence dans différentes matières par plusieurs auteurs (¹⁶, ¹⁷, ¹⁸). Hibdon et Muehlhause ont mesuré les lignes de la conversion interne des rayons gamma de capture d'énergie 100 ~ 400 kev dans Cd, Sm, Gd, Dy et Hg (¹⁸). Hamermesh et Hummel (⁹) ont trouvé un rayon gamma de capture de 200 kev pour le brome, rayon gamma qui peut subir normalement la conversion interne. Dès lors, on peut expliquer les différences de charge trouvées pour les deux noyaux isomériques de recul par la conversion interne des rayons gamma de capture de faible énergie libérés au début de la cascade, à laquelle conversion interne succède l'effet Auger. Les atomes de brome détachés de leur molécule peuvent encore réagir de multiples façons avec les autres molécules, parce qu'ils sont ionisés et en même temps énergétiques. Mais le mécanisme de charge et décharge sera différent pour les deux isomères et c'est ainsi qu'on peut expliquer la différence trouvée dans les rétentions (¹⁹, ²⁰).

C'est vers l'étude des rayons gamma de capture, de leur conversion interne, ainsi que vers l'étude de la réaction chimique des ions qu'il faut se tourner pour comprendre l'explication du phénomène de la rétention.

Dans le présent travail, toutes les expériences ont été faites avec trois heures d'irradiation. Nous avons montré (⁸) pour le bromure de propyle, additionné de 10^{-4} mole de Brome, que les résultats restent inchangés lorsque l'on n'irradie qu'une heure.

Pour des irradiations de une et trois heures, les vies moyennes des deux isomères sont 19,3 et 29,2 min (une heure) et 25,8 et 81,3 min (trois heures).

On peut dès lors se demander si la différence dans la rétention ne dépend pas du fait que les isomères ont pu réagir secondairement pendant des temps différents. Pour répondre à cette question, nous avons entrepris de nouvelles expériences avec des temps d'irradiation suffisamment petits pour que la vie moyenne des deux isomères soit approximativement la même.

Nous espérons que ces nouvelles expériences élucideront la question posée.

Nous exprimons notre vive reconnaissance à l'Union Minière du Haut Katanga qui a mis généreusement à notre disposition la source des neutrons radium-béryllium, utilisée dans ces expériences.

REFERENCES

- 1) P. CAPRON, A. STOKKINK et M. VAN MEERSSCHE, *Nature* 157, 806, (1946).
- 2) P. CAPRON, *Bull. Ac. Roy. Belg.* 27, 524, (1941).
- 3) P. CAPRON, E. CRÈVECEUR et M. FAES, *J. Chem. Phys.* 17, 349 (1949).
- 4) P. CAPRON et E. CRÈVECEUR, *Bull. Cong. Nat. Sc. Bruxelles* (1950).
- 5) P. CAPRON et A. VERHOEVE-STOKKINK, *Phys. Rev.* 81, 336, (1951).
- 6) P. CAPRON et E. CRÈVECEUR, *J. Chim. Phys.* 49, 29, (1952).
- 7) P. CAPRON et Y. OSHIMA, *J. Chem. Phys.* 20, 1403, (1952).
- 8) P. CAPRON et E. CRÈVECEUR, *J. Chem. Phys.* 21, 1843, (1953).
- 9) S. WEXLER et T. DAVIES, *J. Chem. Phys.* 20, 1688, (1952).
- 10) GOLDBABER, CHIANG et WILLARD, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2271, (1951).
- 11) ROWLAND et LIBBY, *J. Chem. Phys.* 21, 1495, (1953).
- 12) P. JORDAN, *Helv. Chim. Acta* 34, 720 (1951).
- 13) W. F. LIBBY, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2523, (1947).
- 14) P. COOPER, *Phys. Rev.* 61, 1, (1942).
- 15) S. WEXLER et T. DAVIES, *Phys. Rev.* 88, 1203, (1952).
- 16) E. AMALDI et F. RASETTI, *Ric. Sci.* 10, 115, (1939).
- 17) O. SALA, P. AXIL et M. GOLDBABER, *Phys. Rev.* 74, 1249, (1948).
- 18) C. HIBDON et C. MUEHLHAUSE, *Phys. Rev.* 88, 943, (1952).
- 19) W. HAMILL et J. YOUNG, *J. Chem. Phys.* 20, 888, (1952).
- 20) J. MAGEE et E. GURNEE, *J. Chem. Phys.* 20, 894, (1952).

Les vibrations CH, CD et C-C de la molécule d'éthane deutero-substitué $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$

PAR

R. VAN RIET et M. de HEMPTINNE

SOMMAIRE. — Nous avons obtenu un spectre Raman intense de la molécule $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ en phase liquide, un spectre Raman de polarisation de ce même produit à l'état liquide ainsi qu'un spectre Raman du produit en phase gazeuse.

Les résultats obtenus sont comparés avec les bandes d'absorption obtenues précédemment en absorption infra-rouge à dispersion moyenne ⁽¹⁾ et à grande dispersion ⁽²⁾. Quelques essais d'attribution sont proposés.

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

La méthode de préparation du $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ a déjà été exposée précédemment ⁽¹⁾; il en va de même de la méthode de prise de spectres Raman utilisée depuis plusieurs années dans notre Laboratoire. Signalons toutefois que le nouveau tube Raman en quartz dont nous nous sommes servis avait une capacité plus forte que les précédents, ce qui a permis de diminuer le temps de pose et d'éviter le « continu », et que le spectre Raman de polarisation a été obtenu au même spectrographe Cojean que le spectre Raman ordinaire en phase liquide. Le spectre Raman du produit en phase gazeuse a été pris également au spectrographe Cojean : le gaz, comprimé à la pression d'environ 30 Kg, était recueilli dans un tube en quartz et soumis à la lumière des lampes à mercure pendant 300 heures environ. Le spectre de polarisation a été pris deux fois avec un temps de pose d'une centaine d'heures d'abord avec la même ouverture de fente du spectrographe que pour le spectre du produit à l'état liquide, ensuite avec une fente plus grande.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les résultats sont consignés aux trois tableaux suivants (I, II, III). Le tableau I donne toutes les mesures qui concernent le spectre de

$\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ à l'état liquide. Ce tableau, comme les suivants, est à double entrée : la première donne les fréquences des raies excitatrices du mercure, la seconde les mesures obtenues par interpolation entre deux raies du spectre du fer. Chaque fois que la mesure a conduit à l'identification d'une fréquence que nous considérons comme certaine nous avons imprimé cette fréquence en caractères ordinaires. Pour quelques raies extrêmement faibles, l'identification en est incertaine ; nous les avons fait suivre d'un astérisque lorsqu'elles peuvent cependant conduire à une identification plus ou moins probable ; nous les avons mises entre parenthèses lorsque l'identification en est purement hypothétique.

Le tableau II beaucoup moins riche en raies est établi suivant le même principe que le tableau I et donne le spectre Raman du produit en phase gazeuse. Il permet de mesurer l'ordre de grandeur du décalage que subit une fréquence de vibration quand on passe de l'état liquide à l'état gazeux. Enfin le tableau III donne les résultats de polarisation : les nombres indiqués entre parenthèses estiment qualitativement l'état de dépolarisation des raies.

DISCUSSION DES RÉSULTATS

En configuration du type « étoile », les molécules de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ peuvent avoir la symétrie C_{2h} ou la symétrie C_2 . Ces deux isomères ne sont pas séparables chimiquement mais les spectres Raman, les spectres de polarisation et les spectres d'absorption infrarouge en sont différents. Nous avons publié précédemment ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ les spectres infrarouges de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ pris à dispersion moyenne et à grande dispersion. (Pour la facilité du lecteur, nous les reproduisons en partie, à la fin de notre étude). Les résultats que nous venons d'obtenir en diffusion Raman, joints à ceux que nous possédions déjà en absorption infrarouge, constituent les données normales qui permettent d'étudier le problème de l'attribution des fréquences observées aux vibrations propres de la molécule. Dans ce problème d'attribution nous avons abordé la partie qui en paraît la plus facile, à savoir, l'identification des vibrations dites « de valence » et, malgré les difficultés sérieuses des essais d'identification que nous proposons ci-après, nous croyons utile de les faire connaître. Les vibrations propres qui sont principalement des vibrations de valence sont de trois types principaux : les vibrations de valence C-D, les vibrations de valence C-H, la vibration de valence C-C.

TABLEAU I
Spectre Raman de CH_2D — CH_2D liq. exp. 20 H.

| | 27288 | 27353 | 27293 | 25592 | 24705 | 24516 | 23039 | 22995 | 22938 |
|-------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | (q) | (p) | (o) | (m) | (k) | (i) | (g) | (f) | (e) |
| | 100 | 50 | 30 | 30 | 100 | 30 | 20 | 40 | 100 |
| 19984 m | | | | | | | | | 2954 |
| 19999 F | | | | | | | | | 2939 |
| 20005 F | | | | | | | | | 2933 |
| 20060 m | | | | | | | | | 2878 |
| 20077 f | | | | | | | | | 2861 |
| 20651 f | | | | | | | (2388) | (2344) | (2287) |
| 20689 m | | | | | | | | | 2249 |
| 20710 m | | | | | | | | | 2228 |
| 20761 FF | | | | | | | | | 2177 |
| 20819 m | | | | | | | | 2176 | |
| 20863 f aL _r | | | | | | | 2176 | | 2075* |
| 21335 m | | | | | | | | | 1603 |
| 21420 f | | | | | | (3096) | (1619) | (1575) | 1518* |
| 21494 FL | | | | | | | | | 1444 |
| 21546 ff | | | | | | (2970) | (1493) | 1449* | 1392* |
| 21562 f | | | | | | 2954 | | | |
| 21576 m | | | | | | 2940 | | | |
| 21582 m | | | | | | 2934 | | | |
| 21617 fL | | | | | | | | | 1321 |
| 21656 fL | | | | | | | | | 1282 |
| 21689 f | | | | | (3016) | (2827) | (1350) | (1306) | (1249) |
| 21746 F | | | | | 2958 | | | | |
| 21765 FF | | | | | 2940 | | | | |
| 21772 FF | | | | | 2933 | | | | 1166* |
| 21827 m | | | | | 2878 | | | | 1111* |
| 21843 m | | | | | 2862 | | | | |
| 21871 f | | | | | | | | | 1067 |
| 21885 m | | | | | | | | | 1053 |
| 21958 m | | | | | | | | | 980 |
| 21966 F | | | | | | | | | 972 |
| 22024 f | | | | | | | | 971 | |
| 22034 m | | | | | | | | | 904 |
| 22066 ff | | | | | | | 973 | | |
| 22090 ff | | | | | | | | 905 | |
| 22138 ff | | | | | | | 901 | | |
| 22161 ff | | | | (3431) | (2544) | (2355) | (878) | (834) | (777) |
| 22268 m | | | | | | 2248 | | | 670* |
| 22290 f | | | | | | 2226 | | | |
| 22341 F | | | | | | 2175 | | | |
| 22456 F | | | | | 2249 | | | | |
| 22479 F | | | | | 2226 | | | | |
| 22529 FF | | | | | 2176 | | | | |
| 22606 ff | | | | (2986) | (2099) | (1910) | (433) | (389) | (332) |
| 22623 ff | | | | (2969) | 2082* | (1893) | (416) | (372) | (315) |

TABLEAU I (*suite*)
Spectre Raman de CH_2D — CH_2D liq. exp. 20 H.

| | | 27288 | 27353 | 27293 | 25592 | 24705 | 24516 | 23039 | 22995 | 22938 |
|-------|----|-------|-------|-------|---------|--------|--------|-------|-------|-------|
| | | (q) | (p) | (o) | (m) | (k) | (i) | (g) | (f) | (e) |
| | | 100 | 50 | 30 | 30 | 100 | 30 | 20 | 40 | 100 |
| 655 | fL | | | | 2940-33 | (2050) | | | | (283) |
| 107 | m | | | | | 1601 | | | | |
| 189 | f | | | | | 1516* | | | | |
| 229 | ff | | | | (2363) | (1476) | (1287) | | | |
| 258 | mL | | | | | 1447 | | | | |
| 307 | f | | | | (2285) | 1398* | (1209) | | | |
| 363 | f | | | | 2229 | | | | | |
| 384 | mL | | | | | 1321 | | | | |
| 402 | f | | | | (2190) | (1303) | (1114) | | | |
| 424 | mL | | | | | 1281 | | | | |
| 537 | ff | | | | | 1168* | 979 | | | |
| 544 | m | | | | | | 972 | | | |
| 571 | ff | | | | (2021) | (1134) | (945) | | | |
| 593 | ff | | | | | 1112* | | | | |
| 612 | f | | | | | | 904 | | | |
| 639 | f | | | | | 1066 | | | | |
| 653 | f | | | | | 1052 | | | | |
| 689 | f | | | | (1903) | (1016) | (827) | | | |
| 727 | m | | | | | 978 | | | | |
| 735 | F | | | | | 970 | | | | |
| 747 | f | | | | (1845) | (958) | (769) | | | |
| 802 | m | | | | | 903 | | | | |
| 891 | ff | | | | 1601 | | | | | |
| 904 | ff | | | | (1558) | 671* | | | | |
| 9170 | ff | | | | (1422) | (605) | (346) | | | |
| 1351 | F | | | 2942 | | | | | | |
| 1358 | F | | | 2935 | | | | | | |
| 1396 | m | | 2957 | | | | | | | |
| 1412 | F | | 2941 | | | | | | | |
| 1419 | F | | 2934 | | | | | | | |
| 1434 | F | 2954 | | | | | | | | |
| 1449 | FF | 2939 | | | | | | | | |
| 1456 | FF | 2932 | | | | | | | | |
| 15114 | m | | | 2179 | | | | | | |
| 15126 | f | | 2227 | | | | | | | |
| 15139 | f | 2249 | | | | | | | | |
| 15161 | m | 2227 | | | | | | | | |
| 15178 | m | | 2175 | | | | | | | |
| 15211 | m | 2177 | | | | | | | | |

FF = raie très intense — F = raie intense

m = raie d'intensité moyenne — f = raie de faible intensité

ff = raie de très faible intensité — L = raie large

aL = raie assez large — * = identification que nous croyons possible.

TABLEAU II

Spectre Raman de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ gaz. exp. 300 H.

| | 27388 | 27353 | 27293 | 25592 | 24705 | 24516 | 23039 | 22995 | 22938 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | (q) | (p) | (o) | (m) | (k) | (i) | (g) | (f) | (e) |
| | 100 | 50 | 30 | 30 | 100 | 30 | 20 | 40 | 100 |
| 20753 m | | | | | | | | | 2185 |
| 21565 f | | | | | | 2951 | | | |
| 21572 f | | | | | | 2944 | | | |
| 21742 m | | | | | 2963 | | | | |
| 21754 F | | | | | 2951 | | | | |
| 21761 F | | | | | 2944 | | | | |
| 21817 f | | | | | 2888 | | | | |
| 21830 f | | | | | 2875 | | | | |
| 21967 m | | | | | | | | | 971 |
| 22035 f | | | | | | | | | 903 |
| 22333 f | | | | | | 2183 | | | |
| 22522 m | | | | | 2183 | | | | |
| 23734 m | | | | | 971 | | | | |
| 24391 f | | 2962 | | | | | | | |
| 24404 m | | 2949 | | | | | | | |
| 24409 m | | 2944 | | | | | | | |
| 24426 m | 2949 | | | | | | | | |
| 24439 F | 2944 | | | | | | | | |

TABLEAU III

Spectre Raman de polarisation de $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$ liq. exp. 140 H

| | | | | | | | |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2954 (e) | (0,5 dp) | 2939 (e) | (0,2 p) | 2933 (e) | (0,2 p) | 2932 (q) | (0,2 p) |
| 2861 (e) | (0,2 p) | 2249 (e) | (0,5 dp) | 2228 (e) | (0,2 p) | 2878 (e) | (0,2 p) |
| 2176 (f) | (0,2p) | 2176 (g) | (0,2 p) | 1603 (e) | (0,2 p) | 2176 (e) | (0,2 p) |
| 2940 (i) | (0,2 p) | 2933 (i) | (0,2 p) | 1321 (e) | (?) | 1444 (e) | (0,7 dp) |
| 2956 (k) | (0,5 dp) | 2940 (k) | (0,2 p) | 2933 (k) | (0,2 p) | 1282 (e) | (?) |
| 2862 (k) | (0,1 p) | 1067 (k) | (0,2 p) | 1053 (k) | (0,5 dp) | 2878 (k) | (0,1 p) |
| 972 (e) | (0,2 p) | 904 (e) | (0,2 p) | 2248 (i) | (0,5 dp) | 980 (e) | (0,4 dp) |
| 2228 (k) | (0,2 p) | 2176 (k) | (0,2 p) | 2175 (i) | (0,2 p) | 2249 (k) | (0,5 dp) |
| 970 (k) | (0,2 p) | 903 (k) | (0,2 p) | 972 (i) | (0,2 p) | 978 (k) | (0,4 dp) |
| 2954 (q) | (0,5 dp) | 2939 (q) | (0,2 p) | 2941 (p) | (0,2 p) | 2934 (p) | (0,2 p) |

A) Les vibrations de valence C-D sont schématisées par les figures 1a, 1b, 2a, 2b. Les prévisions théoriques qui concernent chacune de ces vibrations sont indiquées ainsi que les attributions proposées.

A l'appui des attributions proposées, nous apportons les arguments suivants. La fréquence Raman 2228 cm^{-1} observée à l'état liquide et qui paraît polarisée n'apparaît pas dans le spectre infrarouge; nous l'avons attribuée à la seule vibration de valence C-D (fig 1a) qui correspond à ces prévisions. De même, la vibration $2191,81$ observée au réseau (Perkin Elmer 2192) n'apparaît pas dans le spectre Raman; il n'est pas possible de dire si $2191,81$ est du type A + B ou du type A + C, parce que la molécule $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$ est fort proche du genre dit « toupie symétrique ». Comme la fréquence infrarouge $2191,81$ n'apparaît pas dans le spectre Raman, nous l'attribuons à la seule vibration de valence C — D qui correspond à ces prévisions et qui est schématisée à la fig. 1b.

Les attributions faites pour les vibrations de valence C — D de la molécule $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$ de symétrie C_2 sont moins bien appuyées. Considérons d'abord la vibration symétrique de la fig. 2a. Elle doit être du type B en absorption infrarouge. Or la fréquence $2181,22\text{ cm}^{-1}$ observée au réseau et à dispersion moyenne, que nous proposons d'attribuer à cette vibration, possède un maximum d'absorption qui semble propre aux vibrations de type A. Néanmoins, on remarquera que la structure de rotation de cette bande infrarouge $2181,22$ n'exclut pas que cette fréquence soit du type A + B. Cette même vibration symétrique de la fig 2a est également active en Raman : nous avons la raie Raman intense 2183 cm^{-1} que nous croyons polarisée et qui correspond très bien aux valeurs observées en infrarouge à dispersion moyenne (2180) et à grande dispersion ($2181,22$). Dès lors, nous croyons pouvoir identifier la vibration symétrique de valence C — D de l'isomère C_2 par la bande infrarouge $2181,22\text{ cm}^{-1}$ et par la raie Raman polarisée 2183 cm^{-1} .

Pour la vibration antisymétrique de la fig. 2b, nos observations sont incomplètes : il nous manque les données infrarouges à grande dispersion vers 2250 cm^{-1} . A dispersion moyenne nous avons relevé une légère absorption vers 2257 cm^{-1} . Cette valeur est à rapprocher de la fréquence Raman 2248 cm^{-1} , probablement dépolarisée, observée en phase liquide. Comme il y a un décalage de quelques cm^{-1} entre les fréquences observées à l'état liquide et les mêmes fréquences observées en phase vapeur, la fréquence 2257 cm^{-1} peut être proposée pour expliquer la vibration de valence antisymétrique C — D de la fig. 2b.

Symétrie C_{2v}

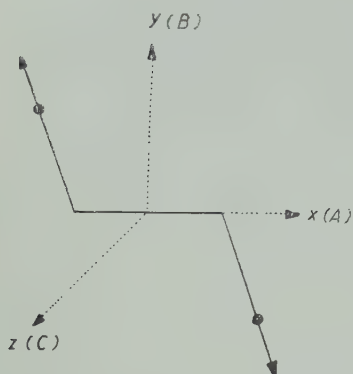


FIG. 1a

Théor. vibration symétrique
active en Raman, polarisée,
inactive en infrarouge.
Attr. 2228 Ra. liq. pol. (0,2)
inactive en infrarouge

Symétrie C_2

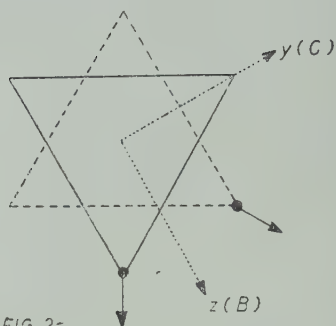


FIG. 2a

Théor. vibration symétrique
active en Raman, polarisée
active en infrarouge, type B
Attr. 2183 RA. gaz. pol. (0,2)
2181,22 Réseau, type
A + B ou A + C
2180 Perkin Elmer

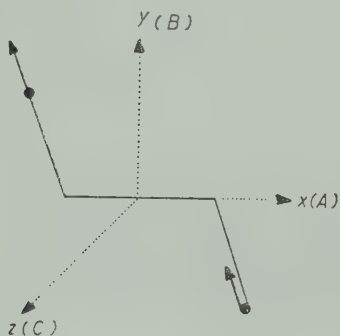


FIG. 1b

Théor. vibration antisymétrique
inactive en Raman,
active en infrarouge,
mélange de type A et de type B
Attr. 2191,81 Réseau type
A + B ou + C
2192 Perkin Elmer
inactive en Raman

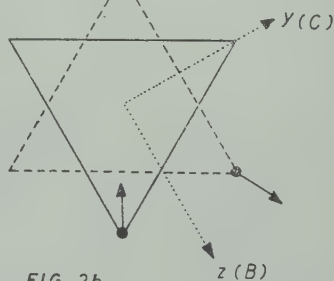


FIG. 2b

Théor. vibration antisymétrique
active en Raman, dépolarisée
active en infrarouge, mélange
de type A et de type C
Attr. 2248 Ra. liq. dépol. (0,5)
Réseau, région non examinée
Perkin Elmer, faible absorp-
tion possible vers 2257.

Les difficultés soulevées par ces attributions concernent les fréquences observées en Raman et les fréquences observées en infrarouge. Pour les fréquences Raman 2228 et 2248 cm^{-1} (phase liquide), on ne peut pas dire avec certitude, à l'examen de la plaque photographique, qu'il s'agit chaque fois d'une raie unique. L'hypothèse de deux raies extrêmement voisines que le spectrographe Cojean ne séparerait pas doit être examinée. Nous pensons lever cette incertitude en obtenant un spectre Raman au réseau. Pour les fréquences infrarouges, les difficultés que l'on rencontre constamment sont la détermination du type de la bande observée et l'explication des dédoublements des centres de bandes. Enfin, il y a lieu de remarquer que dans les attributions précédentes, il y a un grand écart entre les fréquences d'une même vibration dans les deux isomères, à savoir :

| | |
|---|---------------------------|
| 2228 (C_{2h}) et 2183 (C_2) | écart 45 cm^{-1} |
| 2191 (C_{2h}) et 2248 (C_2) | écart 57 cm^{-1} |

B) Les vibrations de valence C-H sont rendues schématiquement par les figures 3 et 4. Pour l'isomère de symétrie C_2 , les quatre vibrations C-H sont toutes les quatre actives à la fois en Raman et en infrarouge. Pour l'isomère de symétrie C_{2h} , il y a deux vibrations C-H actives en Raman seulement et deux vibrations C-H actives en infrarouge seulement. Les données de nos spectres infrarouge et Raman nous fournissent :

| Raman | Infrarouge |
|------------------|---------------------|
| 2888 gaz, pol. | 2886,5 Perkin Elmer |
| 2944 gaz, pol. | 2945,72 Réseau |
| 2951 gaz, pol. | 2951,75 Réseau |
| 2875 gaz, pol. | pas |
| pas | 2975,31 Réseau |
| pas | 2978,85 Réseau |
| 2963 gaz, dépol. | pas |
| pas | 2968,35 Réseau |

Il nous manque donc une fréquence Raman et, d'autre part, il y a lieu de remarquer que la valeur 2968,35 observée au réseau correspond à un faible minimum d'absorption dont on ne peut pas dire avec entière certitude qu'il est un centre de bande. En outre, l'état de polarisation des raies Raman intenses ne peut être parfaitement établi.

Symétrie C_{2h}

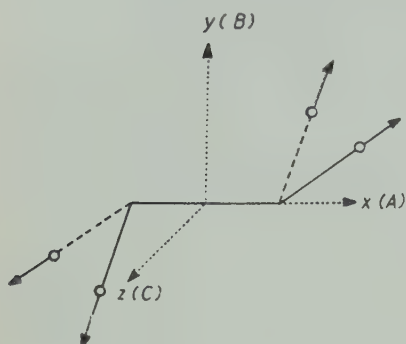


FIG. 3a

Théor. vibration symétrique / centre
active en Raman, polarisée
inactive en infrarouge
Attr. 2875 Ra. gaz. pol. (0,1)
inactive en infrarouge
(Perkin Elmer)

Symétrie C_2

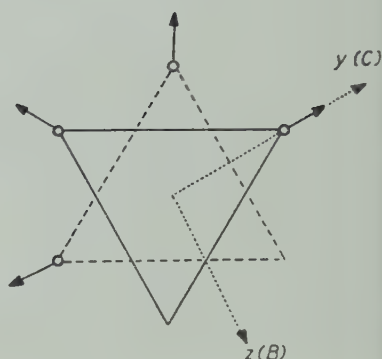


FIG. 4a

Théor. vibration symétrique / axe Z
active en Raman, polarisée
active en infrarouge, type B
Attr. 2888 Ra. gaz, pol. (0,1)
2886,5 Perkin Elmer
région non examinée au réseau

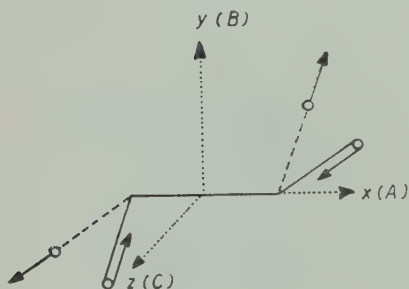


FIG. 3b

Théor. vibration antisymétrique /
centre inactive en Raman
active en infrarouge, type C
Attr. 2975,31 Réseau, type C
inactive en Raman

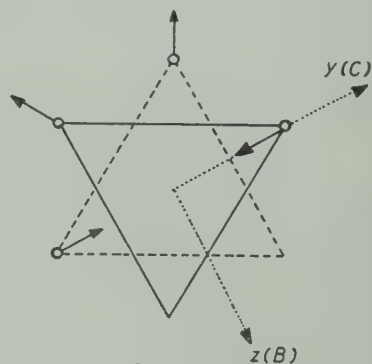


FIG. 4b

Théor. vibration symétrique / axe Z
active en Raman, polarisée
active en infrarouge, type B
Attr. 2951 Ra. gaz, pol. (0,2)
2951,75 Réseau, type
A + B ou C

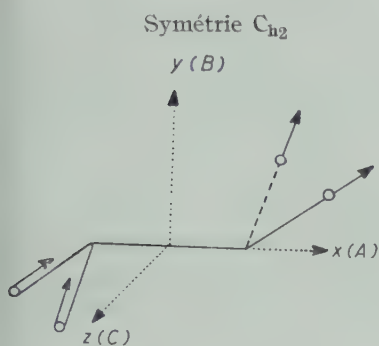


FIG. 3c

Théor. vibration antisymétrique /
centre inactive en Raman
active en infrarouge
type A + B

Attr. 2978,85 réseau, type B ou C
inactive en Raman

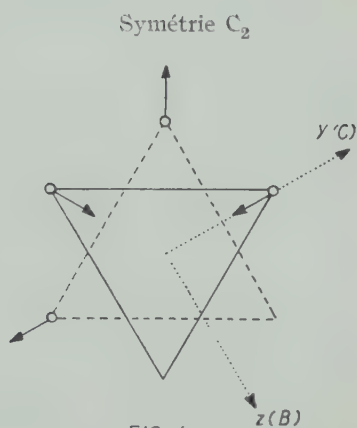


FIG. 4c

Théor. vibration antisymétrique /
axe Z active en Raman,
dépolarisée active en infra-
rouge, type A + C

Attr. 2944 Ra. gaz, pol. (0,2 ?)
2945,72 Réseau, type
A + B ou C

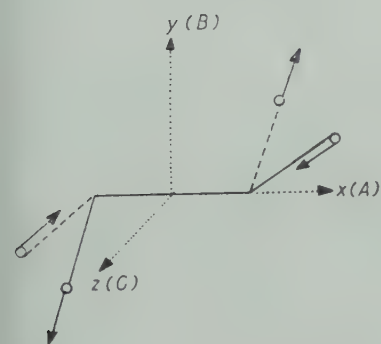


FIG. 3d

Théor. vibration symétrique /centre
active en Raman, dépolarisée
inactive en infrarouge

Attr. 2963, Ra. gaz, dép. (0,5)
inactive en infrarouge

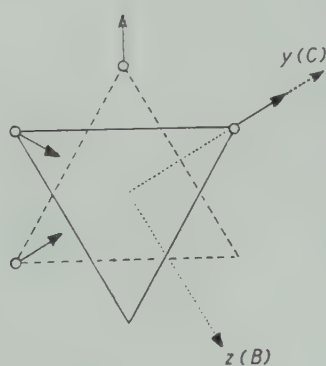


FIG. 4d

Théor. vibration antisymétrique /
axe Z active en Raman, dépo-
larisée active en infrarouge,
type C manque en Raman

Attr. manque en Raman
2968,35 Réseau, type C ou B

Nous proposons dès lors les attributions suivantes. Les trois fréquences observées à la fois en Raman et en infrarouge appartiennent à l'isomère de symétrie C_2 . L'une des trois vibrations de cet isomère doit être, d'après les prévisions théoriques, dépolarisée; pour cette vibration dépolarisée nous avons choisi la fréquence Raman 2944 cm^{-1} , qui paraît polarisée, et nous l'attribuons à une vibration dépolarisée. Le fait que la fréquence 2944 cm^{-1} apparaît dans le spectre Raman comme une raie polarisée, alors qu'elle devrait être dépolarisée pour être attribuable à une vibration qui n'est pas totalement symétrique, peut se justifier par un couplage dû aux forces de Coriolis. Celles-ci tendent, en effet, à exciter avec la même fréquence 2944 cm^{-1} une vibration de déformation qui sera une vibration symétrique, laquelle sera donc polarisée ⁽³⁾. L'existence de forces de Coriolis paraît se manifester dans le spectre de rotation de plusieurs bandes infrarouges des molécules d'éthane léger ⁽⁴⁾ et de deutéroéthanes; en particulier, pour la molécule $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}_2\text{D}$, les valeurs que nous avons obtenues pour les constantes de rotation déduites des données géométriques diffèrent des constantes de rotation obtenues à partir du spectre infrarouge ⁽²⁾; ceci peut être dû soit à des forces de Coriolis, soit à des corrections d'anharmonicité, soit à l'emploi de données géométriques inadéquates. Comme ces données géométriques devraient subir des corrections beaucoup trop importantes pour être acceptables, nous pensons que l'écart entre les valeurs théoriques des constantes de rotation et leurs valeurs expérimentales pourrait s'expliquer en partie par les forces de Coriolis. Une autre interprétation possible pour la fréquence 2944 cm^{-1} , active en infrarouge et en Raman, serait de la considérer comme composante d'un doublet Fermi. L'autre composante doit être alors 2951 cm^{-1} , active elle aussi en Raman et en infrarouge. Si l'on accepte cette deuxième interprétation, on est privé dans le problème de l'attribution, de l'ensemble formé par une mesure Raman et une mesure infrarouge de mêmes valeurs. Cet ensemble est caractéristique de l'isomère C_2 , dont toutes les vibrations sont actives en Raman et en infrarouge, et il n'y a pas d'autres raies, ni Raman ni infrarouge, attribuables à la vibration antisymétrique de la fig. 4c. Compte tenu des observations précédentes, les figures 4a, 4b, 4c indiquent les attributions faites pour trois vibrations C-H de l'isomère C_2 . Pour la quatrième vibration C-H du même isomère, nous prenons la fréquence infrarouge $2968,35\text{ cm}^{-1}$, qui serait ainsi la fréquence observée en infrarouge et qui manque dans le spectre Raman.

Pour l'isomère de symétrie C_{2h} , deux fréquences sont observées en infrarouge seulement; ce sont : 2975,31 et 2978,85 cm^{-1} ; leurs structures de rotation se recouvrent en partie et sont du type perpendiculaire. Deux autres fréquences sont observées uniquement en Raman : l'une d'elles, 2875 cm^{-1} est polarisée, l'autre, 2963 cm^{-1} est dépolarisée. L'attribution de ces quatre dernières fréquences aux vibrations de l'isomère de symétrie C_{2h} est ainsi raisonnable et conforme aux prévisions théoriques indiquées aux figures 3a, 3b, 3c, 3d. On remarquera à nouveau des écarts importants entre certaines fréquences d'une même vibration dans les deux isomères :

| C_{2h} 2875 cm^{-1} | C_2 2888 cm^{-1} | écart 13 cm^{-1} |
|--------------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| 2975 | 2951 | 24 |
| 2978 | 2944 | 34 |
| 2963 | 2968 | 5 |

C) La vibration de valence $C - C$ de l'isomère de symétrie C_{2h} est active en Raman et inactive en infrarouge. La vibration de valence $C - C$ de l'isomère de symétrie C_2 est active à la fois en Raman et en infrarouge. Dans les deux cas, la vibration active en Raman est polarisée puisqu'il s'agit d'une vibration symétrique, et la vibration $C - C$ de l'isomère de symétrie C_2 doit être du type A.

Dans l'éthane léger $CH_3 - CH_3$, la vibration de valence se situe à 993 cm^{-1} et dans l'éthane monodéutéré $CH_3 - CH_2D$ pour lequel aucun doute n'est possible puisqu'il n'y a pas d'isomère — elle se situe à 978 cm^{-1} .

Les mesures de nos spectres comportent une raie Raman intense et polarisée à 971 cm^{-1} (phase liquide et phase vapeur) et une raie Raman faible à $979 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

En absorption infrarouge, nous observons à 970,02 cm^{-1} un centre de bande de type A et quelques raies de rotation des structures P et R. Nous pensons que la raie Raman faible 979 cm^{-1} est due à la vibration, de valence $C - C$, de la molécule $CH_3 - CH_2D$: il faut s'attendre, en effet, à ce que certaines raies fortes de ce produit puissent apparaître dans le spectre de la molécule $CH_2D - CH_2D$. L'intensité de la raie 979 cm^{-1} due à la présence de $CH_3 - CH_2D$ présent en faible pourcentage dans le produit $CH_2D - CH_2D$ est tout à fait semblable à l'intensité de la raie Raman 993 cm^{-1} , que l'on observe dans le spectre de la molécule $CH_3 - CH_2D$, et qui est due à la présence d'une petite quantité de $CH_3 - CH_3$. Ce point apparaît

comme entièrement justifié si l'on se reporte aux procédés de préparation des deutéroéthanes ⁽¹⁾.

Nous attribuons dès lors la raie Raman polarisée intense 971 cm^{-1} à la vibration de valence C — C de la molécule $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$, tant en symétrie de type C_{2h} qu'en symétrie de type C_2 . En effet, il ne faut pas s'attendre à des fréquences de vibration différentes, puisqu'il s'agit d'une oscillation propre dans laquelle ce sont principalement les atomes de carbone qui vibrent, les deux tétraèdres CH_2D étant simplement orientés différemment dans les deux isomères de la molécule $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$. D'autre part, cette fréquence 971 cm^{-1} apparaît en absorption infrarouge en tant que vibration C — C de l'isomère de symétrie C_2 .

CONCLUSION

Nous avons proposé un ensemble d'attributions pour les vibrations de valence C—H, C—D, et C—C, et nous avons signalé certaines difficultés que ces attributions soulèvent.

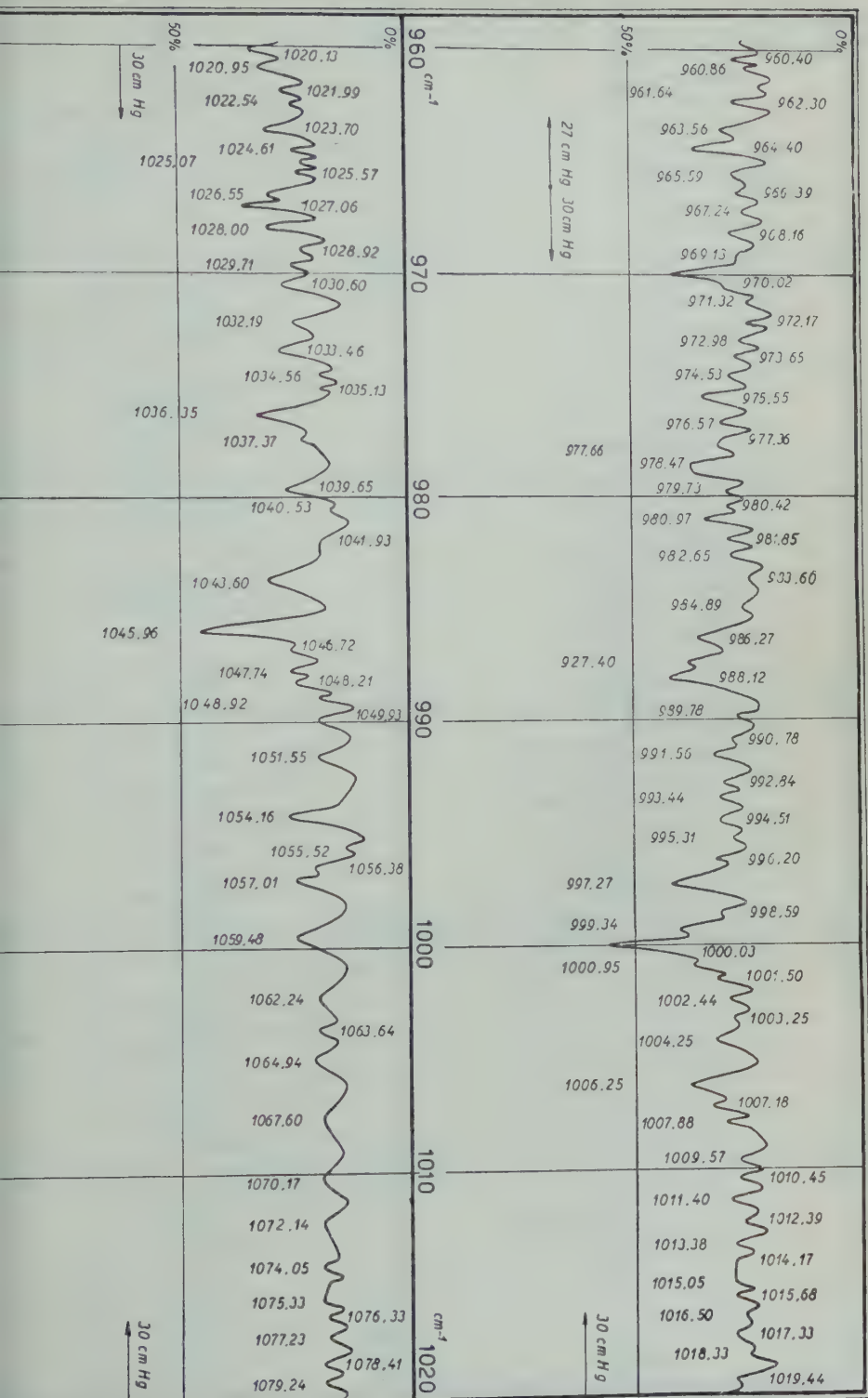
Les raies obtenues en Raman et les bandes observées en infrarouge dans les régions $2100 - 2250\text{ cm}^{-1}$ et $2870 - 3000\text{ cm}^{-1}$ font apparaître que certaines vibrations C—H ou C—D sont actives à la fois en Raman et en infrarouge; d'autres, au contraire sont actives, soit uniquement en Raman, soit uniquement en infrarouge. Ceci conduit donc à confirmer spectroscopiquement l'existence de la configuration de type « étoile » de l'éthane et des deutéroéthanes.

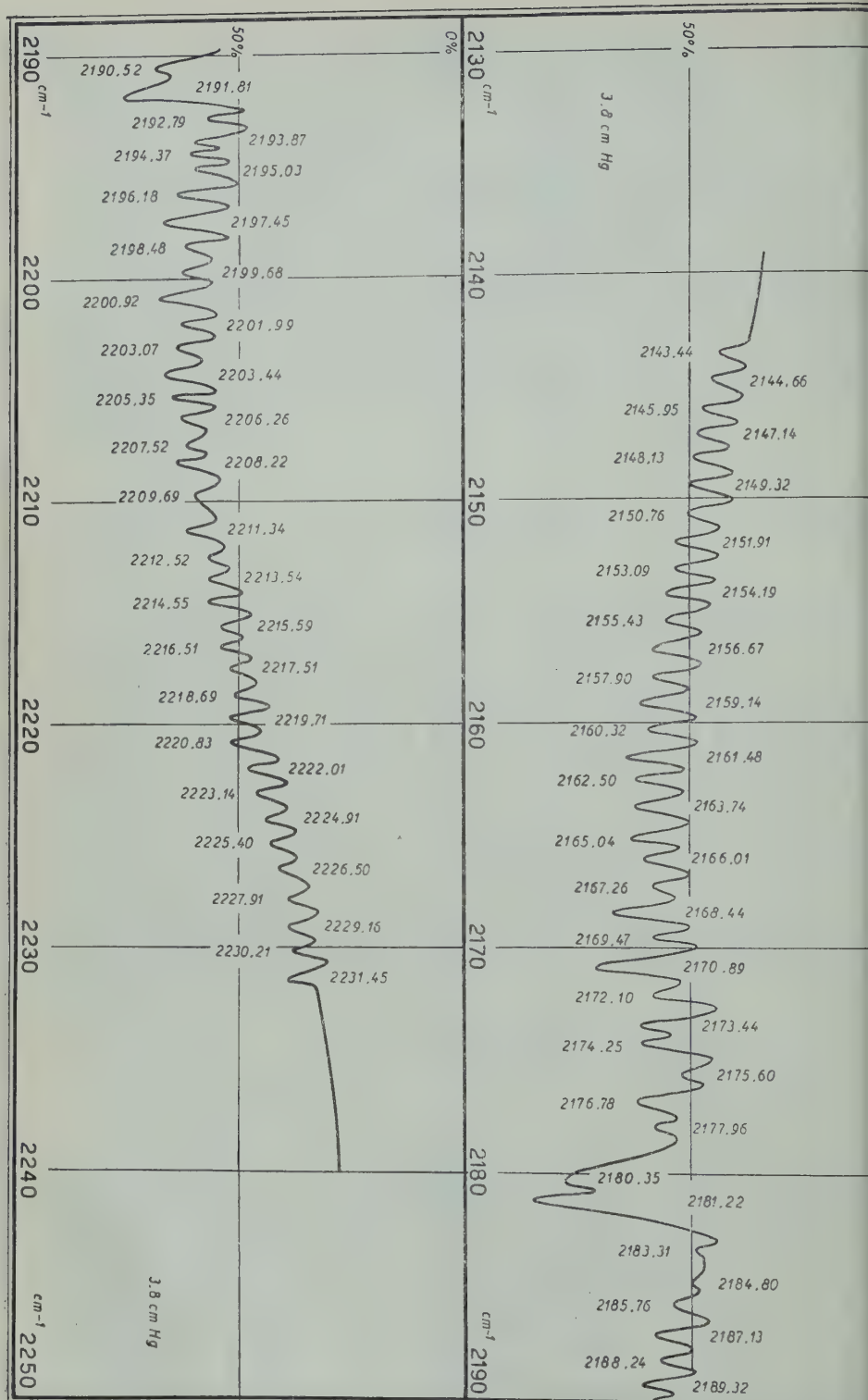
Nous remercions tout particulièrement notre préparateur, M. G. Maes, à qui nous sommes redevables de tout le travail expérimental de la prise des spectres Raman.

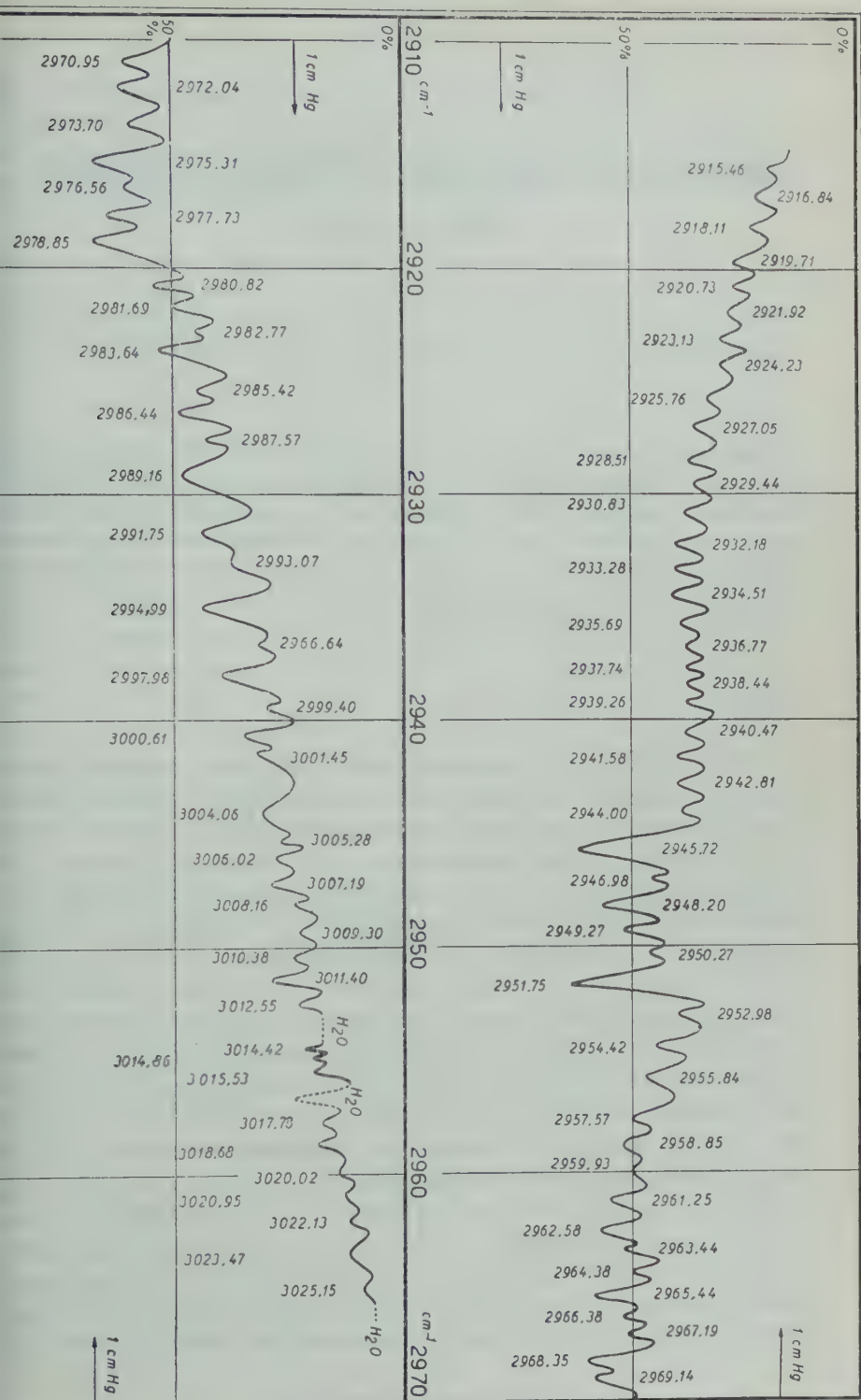
UNIVERSITÉ DE LOUVAIN,
Laboratoire de Physique nucléaire et moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. VAN RIET et M. de HEMPTINNE, *Bull. Acad. Roy. Belg.* XXXI, p. 273. (1953).
 - (2) R. VAN RIET, C. COURTOY et M. de HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.* LXVII, p. 105, (1953).
 - (3) G. HERZBERG. *Infra Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Vol II p. 270. (Van Nostrand 1945).
 - (4) L. G. SMITH. The Infra Red Spectrum of C_2H_6 . *J. Chem. Phys.* 17, 139 (1949).
 - (5) C. COURTOY et M. de HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.* (1952).
-







Contribution expérimentale à l'étude de la molécule $\text{CD}_3 - \text{CD}_2\text{H}$

PAR

R. VAN RIET, C. COURTOY et M. de HEMPTINNE

SOMMAIRE. — Trois bandes d'absorption infrarouge ont été obtenues à grande dispersion respectivement dans les régions $990-1155\text{ cm}^{-1}$ et $2880-3015\text{ cm}^{-1}$. Deux bandes paraissent être de type perpendiculaire, la troisième est de type parallèle. Le spectre est reproduit sous forme de planches et les fréquences réduites au vide sont portées en regard des maxima d'absorption. La structure de rotation des trois bandes est discutée et les résultats obtenus au réseau sont comparés à ceux obtenus en diffusion Raman.

INTRODUCTION

Le spectre Raman en phase liquide et le spectre de polarisation de la molécule $\text{CD}_3 - \text{CD}_2\text{H}$ ont été étudiés récemment par deux d'entre nous ⁽¹⁾; ces mesures ont été complétées par l'étude du spectre Raman de $\text{CD}_3 - \text{CD}_2\text{H}$ en phase gazeuse et du spectre d'absorption infrarouge à dispersion moyenne obtenu au spectrographe Perkin Elmer ⁽²⁾. Comme la dispersion de ce spectrographe est trop faible pour obtenir la structure de rotation des molécules d'éthane, nous avons pris occasion de travaux en cours à grande dispersion au spectrographe à réseau ⁽³⁾ monté par le professeur M. Migeotte, de l'Université de Liège, pour enregistrer partiellement le spectre infrarouge à grande dispersion de la molécule $\text{CD}_3 - \text{CD}_2\text{H}$: les bandes obtenues couvrent les intervalles $990 - 1155$ et $2880 - 3015\text{ cm}^{-1}$. La région $2000 - 2300\text{ cm}^{-1}$ qui renferme les vibrations de valence C—D fera l'objet d'une publication ultérieure.

La technique expérimentale est identique à celle déjà décrite par Courtoy et de Hemptinne ⁽⁴⁾ et le gaz utilisé est le même que celui qui avait servi à l'étude du spectre Raman de $\text{CD}_3 - \text{CD}_2\text{H}$ en phase liquide et en phase vapeur, et à l'étude du spectre infrarouge obtenu au spectrographe Perkin Elmer. La constante du réseau a été calculée

pour chaque série d'enregistrements, les valeurs indiquées pour les fréquences ont été ramenées au vide et l'erreur admise varie, suivant les régions du spectre, depuis quelques centièmes jusqu'à un peu plus de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La molécule $\text{CD}_3\text{—CD}_2\text{H}$ ne possède qu'un seul élément de symétrie : le plan D—C—C—H et toutes les vibrations fondamentales sont donc en principe observables en effet Raman et en absorption infrarouge. Les vibrations auront la symétrie A' si elles sont symétriques, et dans ce cas les raies Raman seront polarisées, elles auront la symétrie A'' si elles sont antisymétriques et les raies Raman seront dépolarisées. D'autre part, comme la molécule $\text{CD}_3\text{—CD}_2\text{H}$ appartient à la catégorie de molécules appelée « toupie asymétrique », les bandes d'absorption infrarouge pourront être de type A, B ou C ou un mélange de ces types. La théorie prévoit cependant que si une molécule du type « toupie asymétrique » possède deux moments d'inertie dont les valeurs sont voisines, on puisse la traiter en première approximation comme une molécule du type « toupie symétrique ». Pour ce motif, nous avons calculé les moments principaux d'inertie de $\text{CD}_3\text{—CD}_2\text{H}$ en nous servant des constantes géométriques les plus récentes données par Hansen et Dennison ⁽⁵⁾ et dont nous nous sommes servis déjà dans l'étude faite à grande dispersion des molécules $\text{CH}_2\text{D—CH}_2\text{D}$ ⁽⁶⁾ et $\text{CD}_2\text{H—CD}_2\text{H}$ ⁽⁷⁾.

Avec les valeurs $\text{C—C} = 1,543 \text{ \AA}$, $\text{C—H} = 1,102 \text{ \AA}$, $\widehat{\text{CCH}} = 109^\circ 37'$, $\widehat{\text{HCD}} = 109^\circ 19'$, $m_{\text{H}} = 1,008132$, $m_{\text{D}} = 2,04726$, $m_{\text{C}} = 12,00388$, on obtient :

$$\begin{array}{lll} I_x = I_A = 19,718639. & 10^{-40} \text{ gr/cm}^2 & \text{et } A = 1,419292 \text{ cm}^{-1} \\ I_y = I_C = 58,597830. & 10^{-40} \text{ gr/cm}^2 & \text{et } C = 0,477603 \text{ cm}^{-1} \\ I_z = I_B = 56,697512. & 10^{-40} \text{ gr/cm}^2 & \text{et } B = 0,493611 \text{ cm}^{-1}. \end{array}$$

On voit, par les valeurs des moments I_B et I_C , que les formules de la toupie symétrique sont applicables aux bandes infrarouges de $\text{CD}_3\text{—CD}_2\text{H}$.

Les formules appliquées aux bandes de type parallèle sont :

$$R(J) = \nu_0 + (B + C) (J + 1)$$

$$P(J) = \nu_0 - (B + C) J \text{ en posant } B = B' = B'' \text{ et } C = C' = C''$$

Les formules appliquées aux bandes de type perpendiculaire sont :

$$R_Q(K) = \nu_0 + \left(A' - \frac{B' + C'}{2}\right)(2K + 1) + \left(A' - \frac{B' + C'}{2}\right) - \left(A'' - \frac{B'' + C''}{2}\right)$$

$$P_Q(K) = \nu_0 - \left(A' - \frac{B' + C'}{2}\right)(2K - 1) + \left(A' - \frac{B' + C'}{2}\right) - \left(A'' - \frac{B'' + C''}{2}\right)$$

Les quantités A' , B' , C' se rapportent au niveau supérieur, tandis que les quantités A'' , B'' , C'' ont trait à l'état fondamental.

1) *Bande centrée à 2950,06 — 2950,98 cm⁻¹*

Cette bande possède un double maximum d'absorption très accusé accompagné d'une bande P et d'une bande R. L'espacement des pics de la structure de rotation situés immédiatement à gauche et à droite du double maximum central est de 1,962 cm⁻¹. Ensuite, à environ 40 cm⁻¹ à gauche et à droite du double centre, la bande présente l'espacement de 1,02 cm⁻¹. Le premier espacement est caractéristique des bandes de type perpendiculaire, le second, des bandes de type parallèle. La présence de ce double espacement nous suggère les remarques suivantes.

a) Ainsi que le signale Herzberg ⁽⁸⁾, dans les molécules peu symétriques (c'est le cas de CD₃—CD₂H) mais néanmoins proches du type « toupie symétrique », il peut se faire qu'une bande perpendiculaire et une bande parallèle apparaissent en même temps pour la même transition de vibration, c'est-à-dire avec le même centre : on l'appelle une bande hybride. Ce cas se produit lorsque le changement de moment dipolaire ne se fait pas exactement à 90° de l'axe de la toupie. Tel paraît bien être le cas de la vibration de valence C—H de la molécule CD₃—CD₂H, à laquelle cette bande doit être attribuée.

b) Dans un travail précédent que nous avons fait au sujet de la molécule CH₂D — CH₂D ⁽⁶⁾, nous avons été amenés à calculer pour cette molécule les différents niveaux de rotation en nous servant de la formule de Ray tabulée par King, Hainer et Cross ⁽⁹⁾ ainsi que d'une table d'intensités publiée par les mêmes auteurs ⁽¹⁰⁾. Ces tables permettent l'évaluation des niveaux de rotation jusqu'à $J = 10$. On obtient de la sorte le spectre « théorique » de rotation des bandes de type A, de type B et de type C. Chaque sorte de bande est constituée par l'apport de transitions désignées par Q(J), P(J) et R(J) suivant que $\Delta J = 0$ ou ± 1 . Le spectre théorique des bandes de type B et de type C (c'est-à-dire celles que nous appellerions bandes

le type perpendiculaire s'il s'agissait de toupie symétrique) montre clairement que l'intensité des raies $Q(J)$ diminue rapidement, à partir du centre de la bande, tandis que l'intensité des raies $P(J)$ et $R(J)$ devient de plus en plus importante au fur et à mesure que J augmente et que l'on s'éloigne du centre.

Ces deux remarques expliquent, pensons-nous, l'allure particulière de la bande $2950\text{--}2951\text{ cm}^{-1}$, dans laquelle l'espacement caractéristique des bandes de type perpendiculaire observé dans la région voisine du centre se mue en l'espacement caractéristique du type parallèle dans la région des ailes de la bande.

En appliquant aux raies de rotation $Q(J)$ les formules données ci-dessus pour les bandes de type perpendiculaire, on obtient un très bon accord entre les valeurs observées et les valeurs calculées, ainsi qu'on peut le voir au tableau I.

TABLEAU I

Bande centrée à $2950,06 - 2950,98\text{ cm}^{-1}$

$$P_Q(K) = 2951,16 - (2K - 1) \times 0,981 - 0,003 K^2$$

$$R_Q(K) = 2951,16 + (2K + 1) \times 0,981 - 0,003 K^2$$

| K | P_Q | | R_Q | |
|----|---------|-------------|---------|-------------|
| | calc. | exp. (vide) | calc. | exp. (vide) |
| 2 | 2948,22 | — | 2956,06 | 2956,16 |
| 3 | 2946,24 | 2946,28 | 2958,01 | 2958,22 |
| 4 | 2944,25 | 2944,27 | 2959,95 | 2959,94 |
| 5 | 2942,26 | 2942,24 | 2961,88 | 2961,95 |
| 6 | 2940,28 | 2940,56 | 2963,82 | 2963,89 |
| 7 | 2938,26 | 2938,34 | 2965,73 | 2965,87 |
| 8 | 2936,24 | 2936,53 | 2967,64 | 2967,69 |
| 9 | 2934,24 | 2934,27 | 2969,56 | 2969,62 |
| 10 | 2932,22 | — | 2971,46 | 2971,60 |
| 11 | 2930,20 | 2930,33 | 2973,36 | 2973,44 |
| 12 | 2928,17 | 2928,06 | 2975,25 | 2975,22 |
| 13 | 2926,14 | 2925,76 | 2977,15 | 2976,89 |
| 14 | 2924,08 | 2924,02 | 2979,02 | 2978,69 |
| 15 | 2922,04 | 2922,04 | 2980,90 | 2980,68 |
| 16 | 2919,98 | 2919,68 | 2982,76 | 2982,60 |

L'analyse de cette bande donne donc, pour l'état fondamental, la valeur $A'' - \frac{B'' + C''}{2} = 0,984$. A partir des moments d'inertie

donnés ci-dessus on obtient 0,933685. Cette valeur théorique, telle que nous l'avons évaluée, néglige les corrections d'anharmonicité et les corrections de Coriolis.

La valeur trouvée pour ν_0 à l'aide des formules précédentes est en excellent accord avec la fréquence 2951 observée dans le spectre Raman en phase gazeuse en provenance des raies Hg *k*, Hg *p* et Hg *q*. Dans notre travail sur les spectres Raman et les spectres d'absorption infrarouge des deutéroéthanes ⁽²⁾ nous avons donné pour la raie Raman précédente la mesure 2953 : nous avons constaté dans la suite que le spectre du fer était décalé par rapport aux raies du mercure, ce qui porte la raie Raman en question à 2951 cm^{-1} . Comme d'autre part le spectre Raman de polarisation montre de manière indubitable que la raie 2951 cm^{-1} est polarisée, l'identification de la vibration de valence C—H est complètement établie.

2) *Bande centrée à 1072,98 cm^{-1}*

L'allure générale de cette bande indique une structure du type perpendiculaire. A droite du centre, c'est-à-dire du côté des hautes fréquences, on observe une série de raies de rotation dont l'espace-ment est approximativement de 2,8 cm^{-1} ; à gauche du centre, c'est-à-dire vers les basses fréquences, on observe d'abord trois raies de rotation dont l'espacement est encore de 2,8 cm^{-1} , ensuite, la structure de rotation présente un aspect tourmenté pendant une quinzaine de cm^{-1} pour reprendre ensuite une certaine régularité. Comme toutes les vibrations propres de la molécule $\text{CD}_3\text{—CD}_2\text{H}$ sont actives à la fois en Raman et en infrarouge, nous avons cherché à éclairer l'analyse de la bande infrarouge en nous reportant au spectre Raman. Malheureusement, il se fait que le spectre Raman lui-même soulève des difficultés dans la région étudiée : nous observons en effet en phase liquide une très large bande moyennement intense et qui s'étend de 1050 à 1080 cm^{-1} . Il semble que dans cette large bande Raman, il se détache une raie assez faible vers 1073 cm^{-1} et une autre raie un peu plus intense vers 1058 cm^{-1} , mais le spectre Raman ne permet pas d'affirmer avec certitude que l'on a affaire à deux raies distinctes. Il y a dès lors deux hypothèses possibles pour l'analyse de la bande infrarouge. La première consiste à considérer le pic 1072,89 cm^{-1} comme centre d'une bande de type A + B ou C accompagné de sa structure de rotation; dans ce cas la raie Raman faible et diffuse 1073 cm^{-1} correspondrait au centre de bande 1072,98 observé en infrarouge. Nous avons appliqué les formules de la toupie symétrique

pour les raies de rotation du type perpendiculaire et les valeurs calculées sont comparées aux valeurs observées dans le tableau II.

TABLEAU II
Bande centrée à $1072,98 \text{ cm}^{-1}$
 $P_Q(K) = 1073,40 - (2K - 1) \times 1,395$
 $R_Q(K) = 1073,40 + (2K + 1) \times 1,395$

| K | P_Q | | R_Q | |
|----|---------|-------------|---------|-------------|
| | calc. | exp. (vide) | calc. | exp. (vide) |
| 2 | 1069,22 | 1068,22 | 1080,37 | 1079,67 |
| 3 | 1066,43 | 1066,11 | 1083,16 | 1082,96 |
| 4 | 1063,64 | 1063,98 | 1085,99 | 1085,92 |
| 5 | 1060,85 | 1061,20 | 1088,74 | 1088,71 |
| 6 | 1058,06 | — | 1091,53 | 1091,60 |
| 7 | 1055,27 | 1055,43 | 1094,32 | 1094,39 |
| 8 | 1052,48 | 1053,12 | 1097,11 | 1097,32 |
| 9 | 1049,69 | 1050,21 | 1099,90 | 1100,13 |
| 10 | 1046,90 | 1047,78 | 1102,69 | 1103,01 |
| 11 | 1044,11 | 1043,93 | 1105,48 | 1105,87 |
| 12 | 1041,32 | 1041,28 | 1108,27 | 1108,47 |
| 13 | 1038,53 | 1038,49 | 1111,06 | 1111,24 |
| 14 | 1035,74 | 1035,29 | 1113,85 | 1114,09 |
| 15 | 1032,95 | 1032,31 | 1116,64 | 1116,52 |
| 16 | 1030,16 | 1029,28 | | |
| 17 | 1027,37 | 1026,34 | | |
| 18 | 1024,58 | 1024,55 | | |
| 19 | 1021,79 | 1021,66 | | |
| 20 | 1019,00 | 1018,80 | | |
| 21 | 1016,21 | 1015,72 | | |

On remarquera la valeur anormalement grande de la constante $A'' = \frac{B'' + C''}{2}$, 1,395, alors que la même constante déduite des moments d'inertie est de 0,933685.

La seconde hypothèse possible pour l'analyse de la bande infrarouge consiste à la considérer comme une bande de type B dont le centre se situerait dans la région tourmentée du spectre, signalée plus haut, vers 1055 cm^{-1} ; dans ce cas, elle correspondrait à une raie Raman large ayant approximativement la même fréquence, et le pic $1072,98 \text{ cm}^{-1}$ serait alors une des raies Q de la structure de rotation.

3) Bande centrée à $1135,16 \text{ cm}^{-1}$

Cette bande a nettement le type parallèle. Son centre, $1135,1 \text{ cm}^{-1}$, correspond à la raie Raman 1136 cm^{-1} (Hg *e* et Hg *k*) observée en phase vapeur et qui est polarisée. Cette mesure Raman n'a pas été signalée dans notre travail sur les deutéroéthanes ⁽²⁾. Seule la branche P de la structure de rotation de la bande infrarouge apparaît et les raies de rotation P(J) peuvent être calculées par la formule que nous donnons au tableau III en même temps que les valeurs observées.

TABLEAU III
Bande de type A centrée à $1135,16 \text{ cm}^{-1}$
P (J) = $1135,16 - 0,923 \text{ J}$

| J | calc. | exp. (vide) | J | calc. | exp. (vide) |
|---|---------|-------------|----|---------|-------------|
| 1 | 1134,24 | — | 10 | 1125,93 | 1126,07 |
| 2 | 1133,31 | 1133,0 | 11 | 1125,00 | 1125,05 |
| 3 | 1132,39 | — | 12 | 1124,08 | 1124,06 |
| 4 | 1131,47 | — | 13 | 1123,16 | 1123,09 |
| 5 | 1130,54 | 1130,40 | 14 | 1122,24 | 1122,10 |
| 6 | 1129,62 | — | 15 | 1121,31 | 1121,40 |
| 7 | 1128,70 | — | 16 | 1120,39 | 1120,36 |
| 8 | 1127,77 | 1128,05 | 17 | 1119,47 | 1119,42 |
| 9 | 1126,85 | 1126,84 | 18 | 1118,54 | 1118,82 |

La constante B + C prend ainsi pour l'état fondamental la valeur 0,923, tandis que, en l'évaluant par les moments d'inertie, on a : $B + C = 0,971214$.

CONCLUSIONS

L'analyse de la bande infrarouge $2950,06 - 2950,98 \text{ cm}^{-1}$ confirme l'identification de la vibration de valence C — H que nous avons faite précédemment ⁽¹⁾. Elle fournit en même temps une valeur expérimentale des constantes B + C et $A - \frac{B + C}{2}$ pour l'état fondamental. Ces valeurs sont un peu différentes de celles que l'on obtient à partir des moments d'inertie, comme nous l'avons constaté déjà pour les molécules $\text{CH}_2\text{D} - \text{CH}_2\text{D}$ et $\text{CD}_2\text{H} - \text{CD}_2\text{H}$.

La bande de type A à $1135,16 \text{ cm}^{-1}$ confirme également l'attribution faite antérieurement ⁽¹⁾ pour la raie Raman 1136 polarisée à une vibration symétrique; en effet, une vibration de type A pur veut dire une variation du moment dipolaire suivant l'axe des x de l'ellipsoïde d'inertie, lequel est peu différent de l'axe C—C de la molécule; la vibration qui cause ce changement du moment dipolaire est donc bien une vibration symétrique par rapport au plan H—C—C—D.

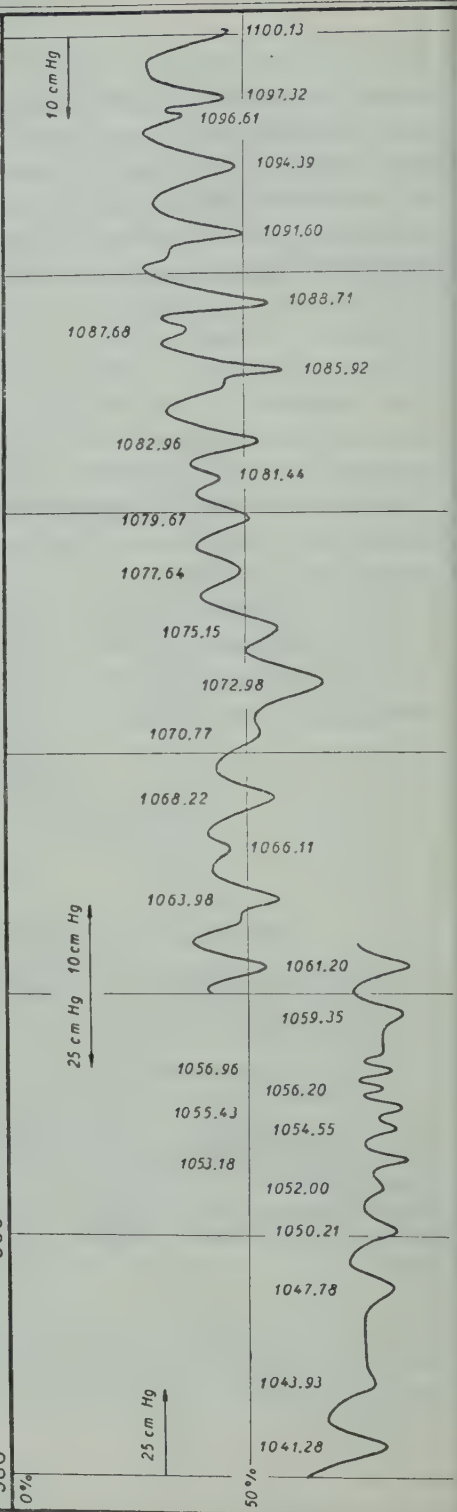
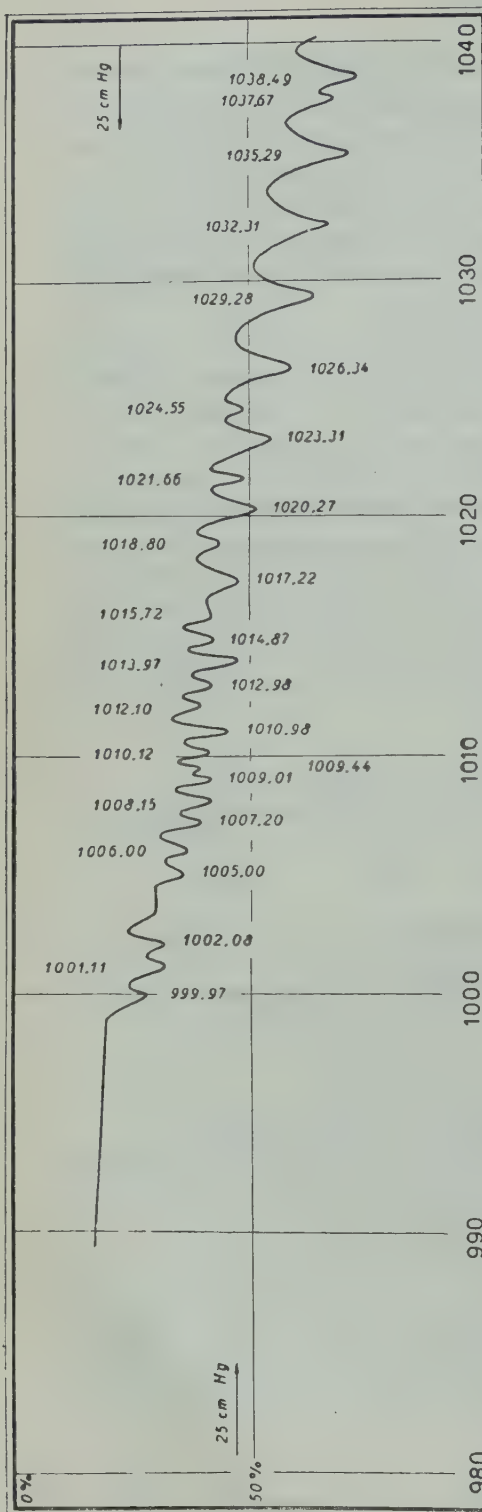
Quant à la bande de type perpendiculaire $1072,98 \text{ cm}^{-1}$, nous avons dit plus haut les motifs qui en rendent l'interprétation malaisée.

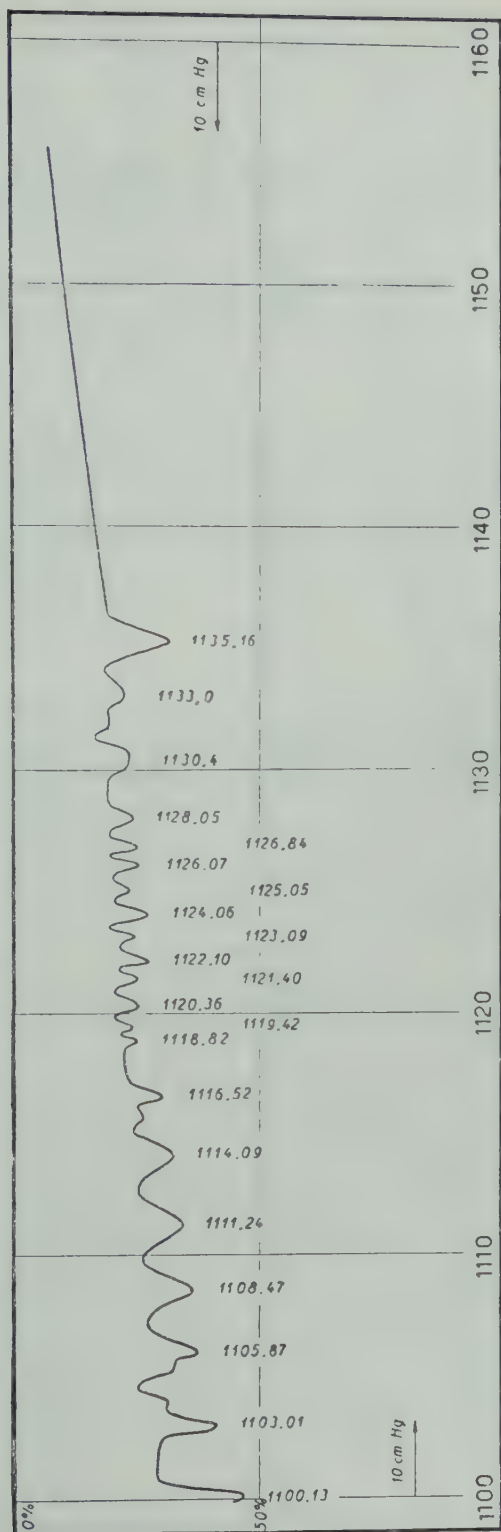
Au terme de ce travail, nous remercions tout spécialement le professeur M. Migeotte pour l'usage du spectrographe à réseau dont nous avons pu disposer à la Station scientifique du Jungfraujoch et au Laboratoire d'Astrophysique de l'Université de Liège. Nous remercions la Direction et le personnel de ces institutions de l'hospitalité qui nous fut accordée dans leurs laboratoires. Notre gratitude s'adresse également au Centre de Chimie physique moléculaire et au F.N.R.S. qui nous ont aidés financièrement. Nous exprimons aussi notre reconnaissance envers G. Maes et J. Remy pour leur précieuse collaboration au cours de ce travail.

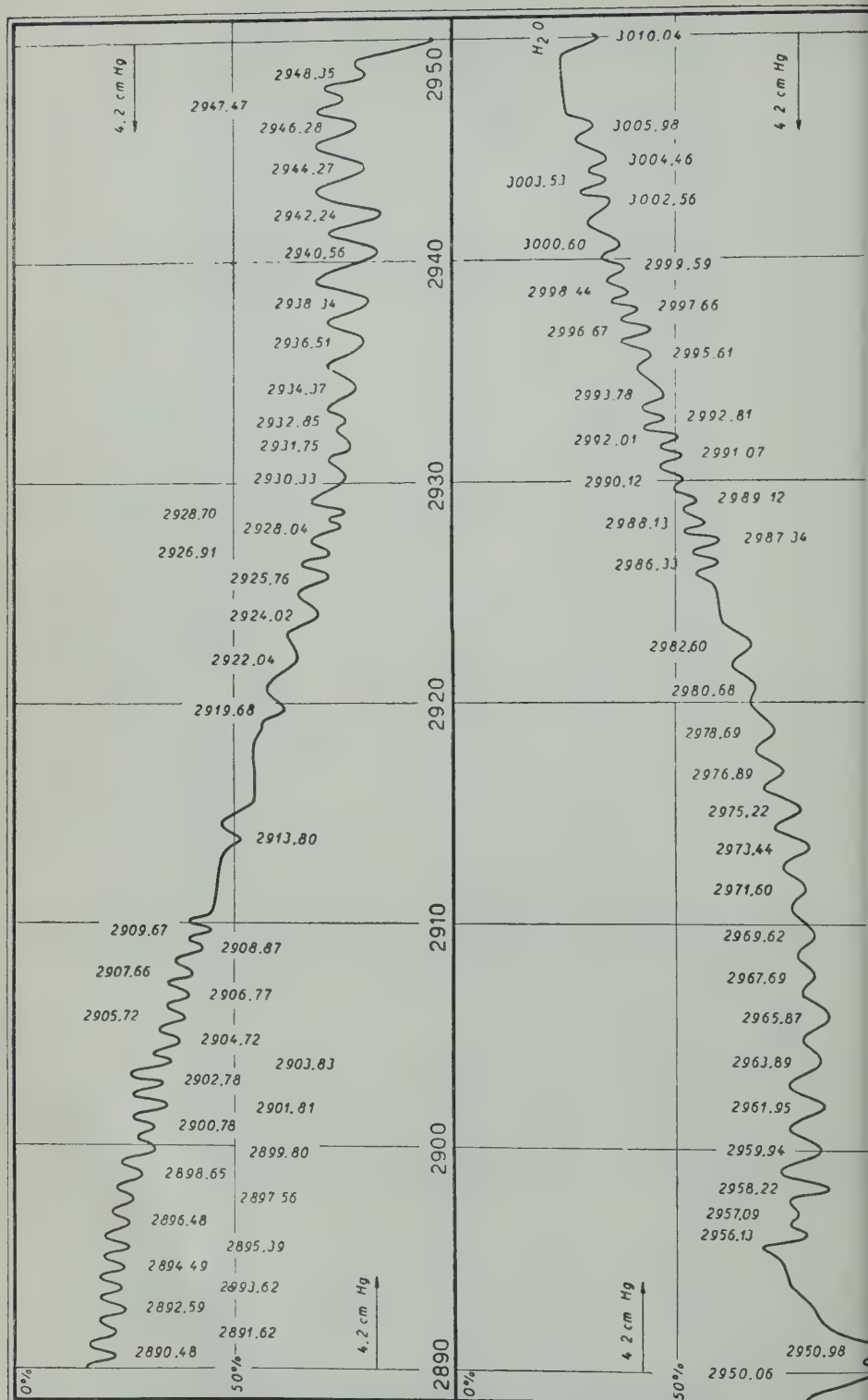
UNIVERSITÉ DE LOUVAIN,
Laboratoire de Physique nucléaire et moléculaire.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. VAN RIET et M. DE HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, (1950).
 - (2) R. VAN RIET et M. DE HEMPTINNE, *Bulletin Acad. Roy. Belg.* 5^{me} série, Tome XXXIX, (1953).
 - (3) M. MIGEOTTE, *Mémoires de la Société Royale des Sciences de Liège*, Coll. in 4^o. Première série, Tome I, Fasc. 3, (1945).
 - (4) C. COURTOY et M. DE HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, (1952).
 - (5) G. E. HANSEN et E. M. DENNISON, *J. Chem. Phys.* 20, 313, (1952).
 - (6) R. VAN RIET, C. COURTOY et M. DE HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, (1953).
 - (7) R. VAN RIET, C. COURTOY et M. DE HEMPTINNE, *Ann. Soc. Scient. Brux.*, (1953).
 - (8) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, vol. II, p. 428. (Van Nostrand 1945).
 - (9) KING, HAINER et CROSS, *J. Chem. Phys.* 11, 27, (1943).
 - (10) KING, HAINER et CROSS, *J. Chem. Phys.* 12, 210, (1944).
-







Problèmes de Cauchy en théorie quantique des champs

PAR

André DEPRIT,

Christ's College, Cambridge

SUMMARY. — The Green function treatment, which R.P. Feynman [1] proposed in order to solve the Schrödinger equation, is rigorously justified by a distribution treatment. The « total transition amplitude » appears to be the « elementary kernel » of this equation.

INTRODUCTION

La théorie quantique des champs amène inmanquablement à résoudre un problème de Cauchy à propos d'une équation aux dérivées partielles, l'équation de Schrödinger ou l'équation de Dirac, ou encore l'équation de Klein-Gordon.

Depuis E. Schrödinger, on s'était accoutumé à opérer d'abord une transformation exponentielle dans la variable de temps; d'équation d'évolution, l'équation de Schrödinger se transformait alors en une équation aux dérivées partielles dans les variables d'espace seulement. On poursuivait alors la résolution en recherchant les fonctions propres de l'opérateur différentiel transformé, et la manière la plus simple d'obtenir cet ensemble de fonctions propres consistait à séparer les variables, au besoin transformées. La solution était un développement en série de ces fonctions propres.

A côté de cette méthode, il en existe une seconde, par les fonctions de Green. Elle était utilisée de longue date dans bien des problèmes de Physique mathématique. Mais c'est R.P. Feynman [1] qui l'introduisit, le premier, et d'une manière définitive en théorie quantique des champs. Il a réussi à en donner une interprétation physique simple et féconde et, qui plus est, à mettre cette interprétation en accord avec le schème probabiliste fondé sur la méthode de développements en séries de fonctions propres. Il y a désormais une interprétation probabiliste de la mécanique quantique basée sur la méthode

des fonctions de Green : les *fonctions de Green* sont utilisées comme des *amplitudes totales de transition*.

Pour avoir cherché à justifier plus rigoureusement la méthode de R.P. Feynman, A. Visconti a dégagé ce qui fait le caractère mathématique du *noyau* K : c'est un élément de l'algèbre des opérateurs associée au problème de Cauchy relatif à l'équation de Schrödinger [2].

Nous montrons, en les justifiant avec plus de rigueur mathématique, que les deux points de vue, *fonction de Green* et *opérateur d'évolution* sont intrinsèquement liés. Mais nous avons appliqué les méthodes de L. Schwartz : les solutions des problèmes de Cauchy ne sont pas supposées être des fonctions, mais plus généralement des *distributions*. Il arrive parfois que ces distributions soient en fait des fonctions, mais la théorie sur ce point n'a pas encore de moyen de prévoir ces éventualités.

Après avoir discuté, pour l'équation de Schrödinger, le type de problème de Cauchy que L. Schwartz définit, nous envisageons deux cas particuliers : l'équation des ondes de de Broglie et l'équation de Klein-Gordon. A vrai dire, nous n'apportons aucun résultat nouveau, ni en théorie des distributions où nous appliquons à des cas élémentaires les théorèmes généraux de L. Schwartz, ni en théorie quantique des champs où nous ne faisons que réécrire en une langue précise et fondée des résultats préliminaires. Mais nous croyons cependant rendre ce service que W. Güttinger demandait aux recherches qui suivraient sa publication [7] : mettre en évidence les structures algébriques et topologiques des « fonctions invariantes de propagation ».

I. L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER

1. *Distribution d'onde*

L'état physique d'un système mécanique quantifié est décrit par une *distribution d'onde* $\psi_x(t)$. C'est une application continuellement différentiable $t \mapsto \psi_x(t)$ de l'intervalle réel fermé $[a, b]$ ($-\infty \leq a \leq b \leq +\infty$) dans l'espace vectoriel topologique complexe des matrices à une colonne $\psi_x(t)$, dont les éléments appartiennent à l'espace vectoriel topologique complexe $(\mathcal{P}')_{\sim}$ des distributions tempérées [3], leur support étant contenu dans l'espace $X^3 = \{\underset{\sim}{x} = (x_1, x_2, x_3)\} \equiv \mathbb{R}^3$.

Cette distribution d'onde doit être une solution de l'équation d'évolution associée au produit de convolution dans l'espace [4]

$$(1) \quad i \frac{d}{dt} \psi_x(t) = H_x(t) \underset{(x)}{*} \psi_x(t)$$

$\frac{d}{dt}$ représente l'application, dérivée au sens usuel, de l'application $t \rightarrow \psi_x(t)$.

$H_x(t)$ est une matrice carrée sur l'ensemble $(\Theta'_c)_{\underset{x}{\sim}}$, qui est l'espace vectoriel topologique complexe des distributions rapidement décroissantes [3] ayant leur support dans R^3 ; l'application $t \rightarrow H_x(t)$ de $[a, b]$ dans l'ensemble des matrices sur $(\Theta'_c)_{\underset{x}{\sim}}$ est supposée continue.

$\underset{(x)}{*}$ représente un produit de convolution [3] entre la matrice des distributions $\psi_x(t)$ sur $(\mathcal{P}')_{\underset{x}{\sim}}$ et la matrice carrée $H_x(t)$ sur $(\Theta'_c)_{\underset{x}{\sim}}$; la convolution est opérée sur les variables d'espace seules, pour chaque valeur fixe de t dans $[a, b]$. Le produit de convolution d'une matrice carrée par une matrice colonne s'opère de la même manière que le produit ordinaire d'une matrice carrée par une matrice colonne sur une algèbre : on fait le produit de convolution de chaque élément de chaque ligne de la matrice carrée par les éléments correspondants de la matrice colonne et l'on ajoute les résultats partiels obtenus; le résultat final est une matrice colonne.

Parce que les applications $t \rightarrow \psi_x(t)$ et $t \rightarrow H_x(t)$ sont continues, l'application $t \rightarrow H_x(t) \underset{(x)}{*} \psi_x(t)$ de $[a, b]$ dans $(\mathcal{P}')_{\underset{x}{\sim}}$ est, elle aussi, continue.

2. Problèmes de Cauchy relatifs à l'équation de Schrödinger

L. Schwartz [4] a défini sans ambiguïté un problème de Cauchy relatif à l'équation d'évolution (1).

Le problème de Cauchy par rapport à (1), associé à l'intervalle $[a, b]$ de la variable t et à l'espace vectoriel $(\mathcal{H})_{\underset{x}{\sim}}$ de la matrice colonne des distributions $\psi_x(t)$ inconnues, a pour but de construire, si elles existent, les applications continuellement différentiables $t \rightarrow \psi_x(t)$ de

$[a, b]$ dans $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$, de sorte que $\psi_{\widetilde{x}}(t)$ soit solution de (1) et satisfasse à la condition frontière

$$(2) \quad (\psi_{\widetilde{x}}(t))_{t=a} = \psi_{\widetilde{x}}(a)$$

où $\psi_{\widetilde{x}}(a)$ est une matrice colonne de distributions données au préalable dans $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$.

Cela n'a pas de sens de poser un problème de Cauchy pour (1) si, outre les conditions frontières (2), on ne détermine pas l'intervalle $[a, b]$ et son orientation, ainsi que l'espace $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$ où il faut trouver $\psi_{\widetilde{x}}(t)$. L'existence et le nombre de solutions d'un problème de Cauchy dépendent non seulement de la condition frontière (2) et de l'intervalle $[a, b]$, mais aussi de l'espace $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$.

R.P. Feynman pose des problèmes de Cauchy pour l'espace $(\mathcal{P}')_{\widetilde{x}}$.

Un problème de Cauchy est *bien posé*, s'il possède une solution et une seule.

Il est *uniformément bien posé* pour $[a, b]$ et $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$ si, pour tout τ dans $[a, b]$, le problème de Cauchy relatif à l'intervalle $[\tau, b]$ est *bien posé* et si la solution est une fonction continue de t , τ , et de la valeur à la frontière $\psi_{\widetilde{x}}(a)$.

Un problème de Cauchy peut être *bien posé* pour $[a, b]$ et $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$ sans l'être pour $[a, b]$ et $(\mathcal{H})_{\widetilde{v}}$. Mais si il est *bien posé* dans les deux cas, on dit qu'il est *réversible* dans $[a, b]$ *relativement* à $(\mathcal{H})_{\widetilde{x}}$.

Soit

$$Y^3 = \{y = (y_1, y_2, y_3)\} \equiv R^3$$

l'espace dual de X^3 par l'intermédiaire du produit scalaire

$$(3) \quad x \cdot y = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3.$$

Parce que $\psi_{\widetilde{x}}(t) \in (\mathcal{P}')_{\widetilde{x}}$ et $H_{\widetilde{x}}(t) \in (\Theta')_{\widetilde{c}}$, nous pouvons appliquer à (1) et (2) la transformation spatiale de Fourier $\mathcal{F}_{\widetilde{x}}$, exécutée entre

X^3 et son dual Y^3 . (1) devient une *équation* d'évolution liée à un produit de multiplication [3].

$$(4) \quad i \frac{d}{dt} \Phi_{\underline{y}}(t) = \mathcal{H}(\underline{y}, t) \Phi_{\underline{y}}(t)$$

où $\Phi_{\underline{y}}(t)$ et $\mathcal{H}(\underline{y}, t)$ sont les transformées de Fourier de $\psi_{\underline{x}}(t)$ et $H_{\underline{x}}(t)$, respectivement. $\Phi_{\underline{y}}(t)$ est une application continuellement différentiable $t \rightarrow \Phi_{\underline{y}}(t)$ de $[a, b]$ dans l'espace vectoriel topologique des matrices-colonnes sur $(\mathcal{Y}')_{\underline{y}}$. Ce dernier ensemble est l'espace des distributions tempérées dont le support est contenu dans Y^3 . $\mathcal{H}(\underline{y}, t)$ est une matrice carrée sur $(\Theta_M)_{\underline{y}}$, lequel est l'espace vectoriel topologique complexe des fonctions *continuellement différentiables, à croissance lente*, définies sur Y^3 [3].

(2) se transforme en la condition frontière

$$(5) \quad (\Phi_{\underline{y}}(t))_{t=a} = \Phi_{\underline{y}}(a)$$

où $\Phi_{\underline{y}}(a) \in (\mathcal{Y}')_{\underline{y}}$ est la transformée de Fourier de $\psi_{\underline{x}}(a)$.

La transformation de Fourier $\mathcal{F}_{\underline{x}}$ convertit le problème de Cauchy

(C) pour l'équation de convolution (1), l'intervalle $\overrightarrow{[a, b]}$, l'ensemble $(\mathcal{Y}')_{\underline{x}}$ et la condition frontière (2) en un problème de Cauchy (C)

pour l'équation de multiplication (4), l'intervalle $\overrightarrow{[a, b]}$, l'ensemble $(\mathcal{Y}')_{\underline{y}}$ et la condition frontière (5).

3. Matrice résolvante du problème de Cauchy (C)

Le problème de Cauchy (C) définit une *matrice résolvante* $\mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau)$ qui possède les propriétés suivantes :

1° l'application $t \rightarrow \mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau)$ est une application continue de $[a, b]$ dans l'espace vectoriel topologique complexe des matrices carrées sur $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$. $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$ est l'espace vectoriel topologique complexe des fonctions *indéfiniment différentiables* définies dans Y .

2° cette application est solution de (4) dans $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$

$$(6) \quad i \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau) = \mathcal{H}(\underline{y}, t) \mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau),$$

pour la condition initiale

$$(7) \quad \mathcal{R}(\underline{y}, \tau; \tau) = I$$

(où I désigne la matrice unité).

$$(8) \quad {}_3^0 \mathcal{R}(\underline{y}, t_3; t_1) = \mathcal{R}(\underline{y}, t_3; t_2) \mathcal{R}(\underline{y}, t_2; t_1)$$

4° De (7) et (8), il suit que $\mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau)$ est une matrice inversible dans $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$

$$(9) \quad \mathcal{R}^{-1}(\underline{y}, t; \tau) = \mathcal{R}(\underline{y}, \tau; t)$$

5° De (9) et de la propriété 1°, nous déduisons que $\mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau)$ est aussi continuellement différentiable par rapport à τ . Selon la règle de différentiation d'une matrice inverse, il suit évidemment de (7) et de (9) que

$$(10) \quad i \frac{\partial}{\partial \tau} \mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau) = -\mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau) \mathcal{H}(\underline{y}, \tau).$$

Si la matrice \mathcal{H} ne dépend pas de t , la matrice résolvante \mathcal{R} possède quelques propriétés additionnelles. Posons

$$(11) \quad \mathcal{R}(\underline{y}, t) = \mathcal{R}(\underline{y}, t; o)$$

Nous avons

$$(12) \quad \mathcal{R}(\underline{y}, t; \tau) = \mathcal{R}(\underline{y}, t) \mathcal{R}^{-1}(\underline{y}, \tau) = \mathcal{R}(\underline{y}, t - \tau)$$

$$(13) \quad \mathcal{R}(\underline{y}, s + t) = \mathcal{R}(\underline{y}, s) \mathcal{R}(\underline{y}, t)$$

Par (6), (10) et (12), nous obtenons

$$(14) \quad [\mathcal{H}(\underline{y}), \mathcal{R}(\underline{y}, t)]_- = 0 \quad \text{pour tout } \underline{y} \in Y^3$$

$$(15) \quad \mathcal{R}(\underline{y}, t) = \exp[-it \mathcal{H}(\underline{y})] = \sum_{k \in \mathbb{N}} \frac{(-i)^k}{k!} [\mathcal{H}(\underline{y})]^k.$$

Il faut bien noter que le dernier membre de l'identité (15) est une série convergente dans $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$; mais rien ne permet d'assurer qu'elle est encore convergente dans un sous-espace de $(\mathcal{T})_{\underline{y}}$, tel que $(\Theta_{\mathcal{M}})_{\underline{y}}$.

L. Schwartz [4] a montré que le problème de Cauchy (\mathcal{C}) est toujours *bien posé*; sa solution est donnée par

$$(16) \quad \Phi_{\underline{y}}(t) = \mathcal{R}_{\underline{y}}(y, t; a) \Phi_{\underline{y}}(a).$$

4. Matrice résolvante du problème de Cauchy (\underline{C})

Le problème de Cauchy (\underline{C}) a, au plus, une solution (cfr [4]).

A vrai dire, il est *bien posé* si, et seulement si, $\mathcal{R}_{\underline{y}}(y, t; a)$ est une matrice carrée sur $(\Theta_{\mathcal{M}})_{\underline{y}}$ pour tout $t \in [a, b]$.

Le problème de Cauchy (\underline{C}) est *uniformément bien posé* si, et seulement si, $\mathcal{R}_{\underline{y}}(y, t; \tau)$ est une matrice carrée sur $(\Theta_{\mathcal{M}})_{\underline{y}}$ pour tout t et τ , tels que $a \leq \tau \leq t \leq b$ [4].

Ainsi donc, si nous admettons que $\mathcal{R}_{\underline{y}}(y, t; \tau) \in (\Theta_{\mathcal{M}})_{\underline{y}}$, la transformée inverse de Fourier

$$(17) \quad \mathcal{R}_{\underline{x}}(t, \tau) = \mathcal{F}_{\underline{y}} \mathcal{R}_{\underline{y}}(y, t; \tau) \quad a \leq \tau \leq t \leq b$$

existe et elle est caractérisée par les propriétés suivantes :

1° pour tout t et τ ($\tau \leq t$) dans $[a, b]$, $\mathcal{R}_{\underline{x}}(t; \tau)$ est une matrice carrée sur $(\Theta'_{\mathcal{C}})_{\underline{x}}$.

2° l'application $(t, \tau) \rightarrow \mathcal{R}_{\underline{x}}(t; \tau)$ du triangle $a \leq \tau \leq t \leq b$ de l'ensemble produit $[a, b] \times [a, b]$ dans l'espace vectoriel topologique complexe des matrices carrées sur $(\Theta'_{\mathcal{C}})_{\underline{x}}$ est continuellement différentiable en t et τ .

$$(18) \quad 3^{\circ} \quad \mathcal{R}_{\underline{x}}(t_3; t_1) = \mathcal{R}_{\underline{x}}(t_3; t_2) {}^*_{(\underline{x})} \mathcal{R}_{\underline{x}}(t_2; t_1)$$

pour tout t_1, t_2, t_3 tel que $a \leq t_1 \leq t_2 \leq t_3 \leq b$.

$$(19) \quad 4^{\circ} \quad \mathcal{R}_{\underline{x}}(\tau; \tau) = \delta_{\underline{x}} \mathbf{I}$$

$$(20) \quad i \frac{\partial}{\partial t} \mathcal{R}_{\underline{x}}(t; \tau) = \mathcal{H}_{\underline{x}}(t) {}^*_{(\underline{x})} \mathcal{R}_{\underline{x}}(t; \tau) \quad a \leq \tau \leq t \leq b$$

$$(21) \quad 5^0 \quad i \frac{\partial}{\partial \tau} \underset{\sim}{R}_x(t; \tau) = - \underset{\sim}{H}_x(t) \underset{\sim}{R}_x(t; \tau) \quad a \leq \tau \leq t \leq b$$

Pour le cas où $\underset{\sim}{H}_x$ ne dépend pas de t , la matrice résolvante possède des propriétés supplémentaires :

$$(22) \quad 1^0 \quad \underset{\sim}{R}_x(t) \equiv \underset{\sim}{R}_x(t; 0) \text{ existe pour tout } t \text{ réel et positif.}$$

$$(23) \quad 2^0 \quad \underset{\sim}{R}_x(t; \tau) = \underset{\sim}{R}_x(t - \tau) \quad \tau \leq t$$

$$(24) \quad 3^0 \quad \underset{\sim}{R}_x(s + t) = \underset{\sim}{R}_x(s) \underset{\sim}{R}_x(t) \quad s \geq 0, t \geq 0$$

$$(25) \quad 4^0 \quad \underset{\sim}{R}_x(t) \underset{\sim}{H}_x = \underset{\sim}{H}_x \underset{\sim}{R}_x(t) \quad t \geq 0$$

Nous dirons que $\underset{\sim}{R}_x(t)$ et $\underset{\sim}{H}_x$ sont *convolutionnellement commutatifs* et nous écrirons

$$[\underset{\sim}{R}_x(t), \underset{\sim}{H}_x]_{\sim}^* = 0$$

$$(26) \quad 5^0 \quad \underset{\sim}{R}_x(0) = \underset{\sim}{\delta}_x \mathbf{I}$$

$$(27) \quad i \frac{\partial}{\partial t} \underset{\sim}{R}_x(t) = \underset{\sim}{H}_x(t) \underset{\sim}{R}_x(t) \quad (t \geq 0)$$

Les propriétés (24), (26) et (27) peuvent être résumées dans l'expression symbolique :

$$(28) \quad \underset{\sim}{R}_x(t) = \exp_{\sim}^* (-i t \underset{\sim}{H}_x) \quad (t \geq 0)$$

Mais il faut comprendre qu'un développement formel, tel que

$$\sum_{k \in \mathbb{N}} \frac{(-i)^k}{k!} t^k (\underset{\sim}{H}_x)^{(x)}_{\sim}^* k$$

peut n'avoir aucun sens. En effet, du fait que la série (16) est convergente dans $(\mathcal{T})_{\sim y}$, il ne suit pas qu'elle le soit aussi dans $(\Theta_{\mathbf{M}})_{\sim y}$, et l'on ne peut donc pas supposer qu'elle possède une transformée de Fourier inverse.

Quoique $\mathcal{R}_{\sim}(y, t; \tau)$ soit inversible dans $(\mathcal{T})_{\sim y}$, il ne suit pas qu'elle le soit aussi dans $(\Theta_{\mathbf{M}})_{\sim y}$. D'où $\underset{\sim}{R}_x(t, \tau)$ n'a pas nécessairement un inverse pour la convolution dans $(\Theta'_c)_{\sim x}$. Cependant, si le problème de Cauchy (\underline{C}) est *inversible*, alors $\underset{\sim}{R}_x(t, \tau)$ est *convolutionnellement*

inversible et nous avons

$$(29) \quad \underset{\sim}{R}_x^{*(x)-1}(t; \tau) = \underset{\sim}{R}_x(\tau; t) \text{ pour tout } (t, \tau) \in \mathbb{R}^2$$

Si $\underset{\sim}{H}_x$ ne dépend pas de t et si le problème de Cauchy est inversible, $\underset{\sim}{R}_x(t)$ est définie pour tout $t \in \mathbb{R}$; (23) est valable pour tout $(\tau, t) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}$; (24), (25) et (27) sont vraies, quels que soient s et t dans \mathbb{R} . Nous pouvons donner un sens au symbole (28), quel que soit $t \in \mathbb{R}$. Enfin, en appliquant (29) à la matrice singulière (22), nous obtenons

$$(30) \quad \underset{\sim}{R}_x^{*(x)-1}(t) = \underset{\sim}{R}_x(-t) \quad (t \in \mathbb{R})$$

Lorsqu'il est bien posé, le problème de Cauchy (C) est résolu par

$$(31) \quad \underset{\sim}{\psi}_x(t) = \underset{\sim}{R}_x(t; a) \underset{\sim}{\psi}_x^*(a).$$

5. L'opérateur d'évolution de A. Visconti [2]

(31) définit une application linéaire continue de l'espace vectoriel $(\mathcal{D}')_{\underset{\sim}{x}}$ dans lui-même. Comme cette application remplit les conditions du théorème des noyaux données par L. Schwartz [5], elle est complètement déterminée par un noyau unique $\underset{\sim}{u}_{x, \underset{\sim}{x}} \in (\mathcal{D}')_{\underset{\sim}{x}, \underset{\sim}{x}}$. C'est une distribution dont le support est contenu dans l'espace $\mathbb{X}^3 \times \mathbb{X}^3$.

C'est ce noyau que A. Visconti appelle l'*opérateur d'évolution*. Sous les formules (18) à (28), nous retrouvons les propriétés de cet opérateur, que A. Visconti se donne d'une manière axiomatique. À vrai dire, en se donnant (18)-(28), A. Visconti cherche à construire le problème de Cauchy qui leur correspond; nous sommes parti d'un point de vue opposé; nous avons posé le problème de Cauchy; nous nous sommes servi des résultats de L. Schwartz quant à l'existence et l'unicité de sa solution, et nous avons alors énuméré les propriétés de la *matrice résolvante*, c'est-à-dire équivalamment du noyau qui est l'*opérateur d'évolution*.

6. Solution élémentaire de l'équation de convolution

Soit \mathbb{X}^4 l'espace-temps $\mathbb{X}^3 \times]a, b[, i.e.$

$$\mathbb{X}^4 = \{x = (\underset{\sim}{x}, t) = (x_1, x_2, x_3, t) : \underset{\sim}{x} \in \mathbb{X}^3, a < t < b\}$$

Nous considérons des matrices carrées sur l'espace vectoriel topologique $(\mathcal{D}')_x$ des distributions qui ont leur support dans X^4 .

L'opérateur différentiel $\left(\frac{\partial}{\partial t} + iH_{\widetilde{x}}(t)_{(x)}^*\right)$ est une application linéaire continue, dans l'espace des matrices-colonnes sur $(\mathcal{D}')_x$, des matrices-colonnes sur l'espace vectoriel topologique complexe $(\mathcal{D})_x$ des fonctions indéfiniment différentiables qui sont nulles en dehors d'un compact sur X^4 . Suivant le théorème des noyaux [5], cette application est complètement déterminée par un *noyau-distribution* unique, une matrice carrée L sur $(\mathcal{D}')_{x, \xi}$:

$$(32) \quad L \equiv L_{\widetilde{x}, \xi, t, \tau} = \left[\delta_{\widetilde{x}-\xi} \times \frac{\partial}{\partial t} \delta_{t-\tau} \right] I + iH_{\widetilde{x}-\xi}(t) \delta_{t-\tau}.$$

$\delta_{\widetilde{x}-\xi} I$ est le noyau, la matrice carrée sur $(\mathcal{D}')_{x, \xi}$, correspondant à l'application identique de $(\mathcal{D})_x$ dans $(\mathcal{D}')_x$ $\frac{\partial}{\partial t} \delta_{t-\tau} I$ est le noyau, la matrice carrée sur $(\mathcal{D}')_{t, \tau}$, qui est associé avec la différentiation $\varphi(t) \rightarrow \frac{\partial \varphi(t)}{\partial t}$: c'est, en effet, une application linéaire continue de l'espace des matrices-colonnes sur $(\mathcal{D})_t$ dans l'espace des matrices-colonnes sur $(\mathcal{D}')_t$.

\times désigne le *produit direct* entre les matrices carrées sur $(\mathcal{D}')_{x, \xi}$ et celles sur $(\mathcal{D}')_{t, \tau}$ [3] : pour effectuer ce produit direct, on fait le produit direct des distributions ayant la même position dans les deux matrices. Enfin $H_{\widetilde{x}-\xi}(t) \delta_{t-\tau}$ est le noyau — matrice carrée sur $(\mathcal{D}')_{x, \xi}$ — associé au produit de composition $H_{\widetilde{x}(x)}^*$.

L est un opérateur symétrique, $L^s = L$ [5].

Nous définissons une application $K_{\widetilde{x}}(t; \tau)$ de $]a, b[\times]a, b[$ dans l'espace des matrices carrées sur $(\Theta'_c)_x$, par la condition que

$$(33) \quad K_{\widetilde{x}}(t; \tau) = \begin{cases} R_{\widetilde{x}}(t; \tau) & \tau \leq t \\ 0 & t < \tau \end{cases}$$

Dans le cas où $R_{\widetilde{x}}(t; \tau)$ existe pour toute valeur de t et de τ , on

écrira

$$(34) \quad \underset{\sim}{K}_x(t; \tau) = Y(t - \tau) \underset{\sim}{R}_x(t; \tau),$$

où $Y(t - \tau)$ est la fonction de Heaviside définie par

$$Y(t - \tau) = \begin{cases} 1 & \tau < t \\ 0 & t < \tau. \end{cases}$$

En effectuant la différentiation au sens des distributions [3], on a

$$(35) \quad \left[i \frac{\partial}{\partial t} - \underset{\sim}{H}_x(t) \underset{(x)}{\cdot} \right] \underset{\sim}{K}_x(t; \tau) = i \underset{\sim}{\delta}_x \times \delta_{t-\tau} \quad (\tau \leq t)$$

et en se servant de la théorie des noyaux [5], on peut écrire

$$(36) \quad L \circ K = K \circ L = \underset{\sim}{\delta}_x \times \delta_{t-\tau}$$

Ce qui signifie que le noyau $\underset{\sim}{K}_{x, \underset{\sim}{z}}(t; \tau)$ associé à K est le *noyau élémentaire* par rapport à L [4].

Pour $\underset{\sim}{z}$ et τ fixés, $\underset{\sim}{K}_{x, \underset{\sim}{z}}(t; \tau)$ est une distribution $\epsilon(\mathcal{D}')_{x, t}$ et c'est la *solution élémentaire* de l'équation de convolution (1), comme le dit (35) [3].

7. L'amplitude totale de transition de R.P. Feynman [1]

R.P. Feynman appelle le noyau élémentaire $\underset{\sim}{K}_{x, \underset{\sim}{z}}(t; \tau)$ l'*amplitude totale de transition* pour une particule arrivant en $x = (\underset{\sim}{x}, t)$ après avoir quitté le point $\underset{\sim}{z} = (\underset{\sim}{z}, \tau)$. On retrouve les équations (34) et (35) dans son article [1], mais sous la forme habituelle

$$\underset{\sim}{\psi}(\underset{\sim}{x}, t) = \int \underset{\sim}{K}(\underset{\sim}{x}, t; \underset{\sim}{\xi}, \tau) \underset{\sim}{\psi}(\underset{\sim}{\xi}, \tau) d\underset{\sim}{\xi}$$

$$\left[i \frac{\partial}{\partial t} - \underset{\sim}{H}(\underset{\sim}{x}, t) \right] \underset{\sim}{K}(\underset{\sim}{x}, t; \underset{\sim}{\xi}, \tau) = i \underset{\sim}{\delta}(\underset{\sim}{x} - \underset{\sim}{\xi}) \delta(t - \tau)$$

où $\underset{\sim}{\psi}(\underset{\sim}{x}, t)$ désigne habituellement la *fonction d'onde* et où K est appelée ordinairement une *fonction de Green* pour l'équation de Schrödinger, plus couramment écrite

$$i \frac{\partial}{\partial t} \underset{\sim}{\psi}(\underset{\sim}{x}, t) = \underset{\sim}{H}(\underset{\sim}{x}, t) \underset{\sim}{\psi}(\underset{\sim}{x}, t)$$

A. Visconti [6] désigne par $\mathcal{U}_{\text{ret}}(t)$ l'application $\underset{\sim}{K}_x(t, \tau)$ et il intro-

duit une seconde application $\mathcal{U}_{av}(t)$ qui se justifie de la manière suivante.

On définit une application $\widetilde{E}_x(t, \tau)$ de $]a, b[\times]a, b[$ dans l'espace des matrices carrées sur $(\Theta_c')_x$, par la condition que

$$(37) \quad \widetilde{E}_x(t, \tau) = \begin{cases} 0 & t > \tau \\ R_x(t, \tau) & \tau \leq t \end{cases}$$

et, dans le cas où $\widetilde{R}_x(t, \tau)$ existe pour toute valeur de t et de τ , par la condition

$$(38) \quad \widetilde{E}_x(t, \tau) = Y(\tau - t) \widetilde{R}_x(t, \tau)$$

On montrerait, comme l'a fait L. Schwartz pour \widetilde{K}_x , que l'on a

$$(39) \quad \left[i \frac{\partial}{\partial t} - \widetilde{H}_x(t)_{(x)}^* \right] \widetilde{E}_x(t, \tau) = -i \partial_x \times \partial_{t-\tau} \quad (\tau \leq t)$$

Pour $\widetilde{\xi}$ et τ fixés, $\widetilde{E}_{x-\widetilde{\xi}}$ noyau associé à \widetilde{E}_x — est une distribution dans $(\mathcal{D}')_{x,t}$. C'est l'application $\widetilde{E}_x(t, \tau)$ que A. Visconti désigne par $\mathcal{U}_{av}(t)$.

8. Application : l'équation des ondes de de Broglie

Pour un choix d'unités telles que $\hbar = 1$, l'équation des ondes de de Broglie s'écrit

$$\frac{d}{dt} \widetilde{\psi}_x(t) - \frac{i}{2m} \Delta_x^* \widetilde{\psi}_x(t) = 0$$

où Δ_x désigne le polynôme de dérivation

$$\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_3^2}.$$

Par \mathcal{F}_x , cette équation de convolution se transforme en l'équation de multiplication :

$$\frac{d}{dt} \widetilde{\Phi}_y(t) + \frac{2\pi^2 i}{m} |y|^2 \widetilde{\Phi}_y(t) = 0$$

où $|\underline{y}|^2$ désigne la norme euclidienne $y_1^2 + y_2^2 + y_3^2$.

$$\mathcal{R}(\underline{y}, t) = \exp \left(-\frac{2\pi^2 i}{m} t |\underline{y}|^2 \right)$$

Puisque $\mathcal{R}(\underline{y}, t) \in (O_M)_{\underline{y}}$ et est réversible pour tout $t \in \mathbb{R}$, le problème de Cauchy (C) est *uniformément bien posé et réversible*. On a pour distribution résolvante

$$R_x(t) = \left(\frac{m}{2\pi^2 i t} \right)^3 \exp \frac{im |\underline{x}|^2}{2t}.$$

C'est la « fonction de Green » trouvée par R.P. Feynman [1], mais par une tout autre voie. Le calcul en a été fait par L. Schwartz [4] avec une erreur de signe près.

4. *Extension : l'équation de Klein-Gordon*

Pour l'équation de convolution de Klein-Gordon

$$(40) \quad \frac{d^2}{dt^2} \psi_x(t) - \Delta_{x(x)}^* \psi_x(t) + m^2 \psi_x(t) = 0$$

L. Schwartz [4] a donné les conditions nécessaires et suffisantes pour qu'un problème de Cauchy (C) possède une solution et une seule.

L'équation de multiplication, transformée de (40) par \mathcal{F}_x

$$(41) \quad \frac{d^2}{dt^2} \Phi_y(t) + [4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2] \Phi_y(t) = 0$$

pour solution

$$(42) \quad \Phi_y(t) = \Phi_y(0) \cos(t \sqrt{4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2}) + \frac{\sin(t \sqrt{4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2})}{\sqrt{4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2}} \left(\frac{d}{dt} \Phi_y(t) \right)_{t=0}$$

Parce que les deux fonctions $\cos(t \sqrt{4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2})$ et $\sin(t \sqrt{4\pi^2 |\underline{y}|^2 + m^2}) \in (\Theta_M)_{\underline{y}}$ quel que soit t , le problème de Cauchy (C) est uniformément bien posé pour tout intervalle de t dans \mathbb{R} et de plus il est réversible.

L. Schwartz généralise à (40) la notion de matrice résolvante. C'est une application $(t, \tau) \rightarrow \underset{\sim}{R}_x(t; \tau)$ du triangle $a \leq \tau \leq t \leq b$ de l'ensemble $[a, b] \times [a, b]$ dans $(\Theta')_{\underset{\sim}{x}}$, telle qu'elle soit solution de (4) pour les conditions initiales suivantes

$$(43_1) \quad \underset{\sim}{R}_x(\tau, \tau) = 0 \qquad (43_2) \quad \left(\frac{\partial}{\partial t} \underset{\sim}{R}_x(t, \tau) \right)_{t=\tau} = \delta_{\underset{\sim}{x}}$$

Elle jouit par ailleurs des propriétés analogues à celles qui sont mentionnées au § 4.

(42) nous apporte d'emblée

$$\mathcal{R}_{\underset{\sim}{y}}(y, t) = \frac{\sin t \sqrt{4\pi^2 |\underset{\sim}{y}|^2 + m^2}}{\sqrt{4\pi^2 |\underset{\sim}{y}|^2 + m^2}}$$

Si l'on pose $\varepsilon(t) = Y(t) - \overset{v}{Y}(t)$ et $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ on aura, selon la méthode préconisée par L. Schwartz pour des *fonctions radiales* [3], pour matrice résolvante

$$\underset{\sim}{R}_x(t) = \frac{1}{4\pi r} [\delta_{(r-t)} - \delta_{(r+t)}] - m \frac{\varepsilon(t+r) + \varepsilon(t-r)}{8\pi \sqrt{t^2 - r^2}} J_1(m \sqrt{t^2 - r^2}).$$

REFERENCES

- [1] R.P. FEYNMAN, *Phys. Rev.*, **76**, 749 (1949).
- [2] A. VISCONTI, *Journ. Phys. Rad.*, **12**, 726 (1951).
- [3] L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris A.S.I. **1091** (1950) et **1122** (1951).
- [4] L. SCHWARTZ, *Ann. Inst. Fourier* **2**, 19 (1950).
- [5] L. SCHWARTZ, *Proc. Intern. Congr. Math. Camb.* (Mass.) 1950, **1**, 220 (1952).
- [6] A. VISCONTI, *Journ. Phys. Rad.*, **14**, 591 (1953).
- [7] W. GÜTTINGER, *Phys. Rev.* **89**, 1004 (1953).

Revue des Questions Scientifiques

Cette revue, fondée en 1877 par la Société scientifique de Bruxelles, se compose actuellement de cinq séries : la **première série** comprend 30 volumes (1877-1891); la **deuxième**, 20 volumes (1892-1901); la **troisième**, 30 volumes (1902-1921); la **quatrième**, 30 vol. (1922-1936). La livraison de janvier 1937 inaugure la **cinquième série**.

La revue fut interrompue par la guerre, après le deuxième fascicule, avril 1940, du tome 117 de la collection. Ce tome fut achevé par les fascicules de mai et juillet 1946.

Depuis 1947, paraît chaque année un volume, en quatre fascicules d'environ 100 pages chacun, 20 janvier, 20 avril, 20 juillet, 20 octobre.

Depuis 1947 la Revue est aussi l'organe de l'**UNION CATHOLIQUE DES SCIENTIFIQUES FRANÇAIS**.

Administration et Rédaction : 11, rue des Récollets, Louvain (Belgique).

PRIX D'ABONNEMENT

| | |
|---|--------------------|
| Belgique, Congo belge et Grand-Duché de Luxembourg | 200 francs belges |
| abonnement de soutien | 500 francs belges |
| abonnement d'honneur | 1000 francs belges |
| France et Union française (s'adresser à la librairie | |
| Masson, 120 boulevard St Germain, Paris 6 ^e) | 1400 francs franç. |
| autres pays (s'adresser au Secrétariat, à Louvain) | 280 francs belges |

PUBLICATIONS DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE

EXTRAIT DU CATALOGUE

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLE

t. I à XLVI, 1875 à 1926. Chaque vol. in-8° de 400 à 600 pages fr. 150,00

ANNALES DE LA SOCIÉTÉ SCIENTIFIQUE DE BRUXELLES

Série A (sc. mathématiques), t. XLVII à t. LVI (1927 à 1936) fr. 70,00

Série B (sc. physiques et naturelles) " fr. 70,00

Série C (sc. médicales) (1927 et 1928) fr. 100,00 — (1929 à 1933) fr. 40,00

(1931 à 1936) fr. 20,00

Série D (sc. économ. et techniques) (1927 à 1929) fr. 20,00 — (1930) fr. 60,00

(1931 à 1936) fr. 100,00

Série I (sc. mathématiques et physiques), tt. LVII à LXVII (1937 à 1953) fr. 70,00

Série II (sc. naturelles et médicales), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) fr. 70,00

Série III (sc. économiques), tt. LVII à LX (1937 à 1940, 46) fr. 100,00

REVUE DES QUESTIONS SCIENTIFIQUES,

t. I à XCII (1877 à 1927). Les deux volumes annuels . . . fr. 200,00

Le fascicule trimestriel . . . fr. 60,00

t. XCIII à CXVI (1928 à 1939). Les deux volumes annuels. . . fr. 200,00

Le fascicule . . . fr. 40,00

t. CXVII (1940 et 1946), tt. CXVIII à CXXIV (1947 à 1953) Le volume fr. 200,00

Le fascicule . . . fr. 60,00

TABLES ANALYTIQUES DES ANNALES,

t. I à XXV (1875 à 1901) . . . fr. 20,00

t. XXVI à XLVI (1902 à 1926) . . . fr. 40,00

TABLES ANALYTIQUES DE LA REVUE.

t. I à L (1877 à 1901) . . . fr. 20,00

t. LI à LXXX (1902 à 1921) . . . fr. 20,00

t. LXXXI à CX (1922 à 1936) . . . fr. 30,00

MONOGRAPHIES DE SCIENCES NATURELLES

I. — B. Tougarinoff. Les réactions organiques dans l'analyse qualitative minérale (cations). — Un vol. in-8° de 107 pages (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, 30,00 fr.

II. — V. Schaffers. Le paratonnerre et ses progrès récents Un vol. in-8° de 90 pages (1931) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays fr. 30,00.

IV. — F. Kaisin et E. de Pierpont. — Hydrogéologie des Calcaires de la Belgique Un vol. in 8° de 111 pages, avec 35 fig. et un plan hors texte (1939) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, fr. 30,00. (épuisé)

MONOGRAPHIES MEDICALES

I. — M. Schillings. Le rein en fer à cheval. Un vol. in-8° de 104 pages, avec planches hors-texte (1928) : en Belgique, fr. 70,00 ; autres pays, fr. 90,00

III. — P. Van Gehuchten. La pathologie du système pallido-strié. Un vol. in-8° de 52 pages, avec 8 planches hors-texte (1930) : en Belgique, fr. 24,00 ; autres pays, fr. 30,00.

MONOGRAPHIES DES SCIENCES ECONOMIQUES

I. — A. Henry. La structure technique de l'agriculture belge et ses particularités en Wallonie et en Flandre. Un vol. de 66 pages . . . fr. 20,00

II. — A. Henry. Les variations régionales de l'Agriculture en Belgique. Un vol. de 50 pages . . . fr. 10,00

III. — A. Delpérée. La réglementation conventionnelle des conditions de travail en Belgique. Un vol. de 200 pages . . . fr. 60,00